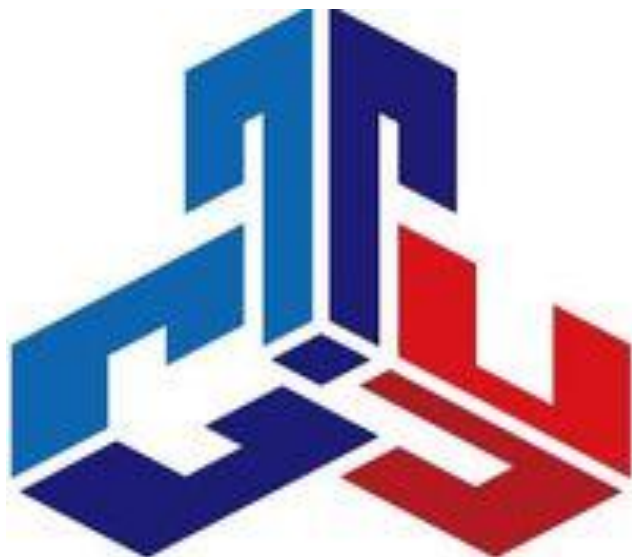


СОВРЕМЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И НЕФТЕХИМИЯ

Каталитическая химия

Конспект лекций

для студентов, обучающихся по направлению

«Химические технологии»

Рязань, 2018

УДК 544.77(076.5)
ББК 24.6я73
К13

Каталитическая химия и нефтехимия

Каталитическая химия: конспект лекций. / Сост. Никулин А.В., Ширяев А.Г.

Совр. техн. универ-т. – Рязань, 2018. – 114 с. – 50 экз.

Рецензент: нач. лаб. ЗАО «РНПК», к.х.н., доц. Царева А.В.

Учебное пособие посвящено общим представлениям и закономерностям катализа. Рассматривается преимущественно химическая сторона явлений катализа, оставляя за бортом физические аспекты, макрокинетику, технологию, аппаратуру. Для глубокого и всестороннего освоения науки о катализе необходимо пользоваться фундаментальными монографиями и учебниками.

Пособие предназначено для студентов-бакалавров, обучающихся по направлению «Химические технологии»

*Печатается по решению Ученого Совета
Современного технического университета.*

УДК 544.77(076.5)
ББК 24.6я73
К13

© А.В. Никулин, А.Г. Ширяев

© Современный технический университет, 2018

Содержание

Тема 1. Предмет каталитической химии	4
Тема 2. Общие закономерности катализа	10
Тема 3. Классификация катализа Основные параметры катализаторов	23
Тема 4. Активные центры катализаторов	36
Тема 5. Промотирование катализаторов	47
Тема 6. Структурные и энергетические факторы в катализе	52
Тема 7. Носители гетерогенных катализаторов	67
Тема 8. Методы приготовления катализаторов	77
Тема 9. Синтез оксидных и смешанных катализаторов	87
Тема 10. Ферментативные и металлокомплексные катализаторы	98
Тема 11. Актуальные направления развития каталитической химии	103

Тема 1. Предмет каталитической химии

Предмет каталитической химии. Место катализа в системе наук. Междисциплинарные связи. Органический катализ.

Цели изучения катализа: теоретические (попытки создания теории предвидения каталитического действия и теории приготовления катализаторов, углубление знаний о механизмах катализа), практические (подбор и совершенствование катализаторов промышленных реакций). Трудности (низкие перспективы создания общей теории).

Острая конкуренция между разработчиками промышленных катализаторов. Экономическая значимость промышленных каталитических процессов. Мировой рынок катализаторов.

Краткий очерк истории катализа от алхимиков до наших дней.

Предмет каталитической химии

Явление катализа широко распространено в природе: почти все процессы, происходящие в живых организмах, являются каталитическими. Наверное, нет ни одного человека, который не слышал бы слова «катализ» или «катализаторы». Сейчас, если спросить любого человека на улице: «Что такое катализатор?», вам ответят: «Это то, что используют в автомобилях для нейтрализации (очистки) выхлопных газов». А современную промышленность нельзя представить себе без использования катализаторов. Только в химической промышленности каталитические процессы обеспечивают более 80% продукции и около 20% ВВП развитых стран. Не менее 90-95% промышленных реакций – это каталитические процессы в химических и нефтехимических производствах,

Каталитические процессы применяются не только в химических и нефтехимических производствах, но и в пищевой, фармацевтической, металлургической, строительной и многих других отраслях промышленности. А что касается биотехнологии, которая в настоящее время бурно развивается, – там все процессы каталитические.

Катализаторы незаменимы в следующих областях:

- производство топлива для транспорта (во всем мире работают 440 нефтеперерабатывающих заводов);
- крупнотоннажной и тонкой химической технологии во всех отраслях химической индустрии; только крупнотоннажной химической продукции в мире производится почти на 700 млрд. долл. США (рис. 1.1);
- предотвращение загрязнения среды через создание малоотходных технологий;
- снижение уровня загрязнения сточных вод, промышленных выбросов и выхлопных газов транспорта.

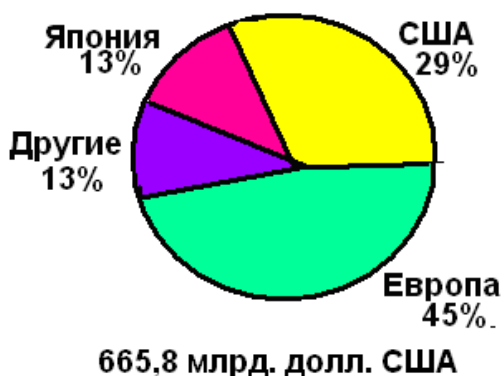


Рис. 1.1. Производство крупнотоннажной химической продукции в 2005 г.

Следует также отметить, что ежегодно на заводах всего мира производится примерно 200 тыс. тонн катализаторов общей стоимостью около ~15 млрд. долл. США. Это гигантский рынок.

Катализ – явление, которое в настоящее время достаточно хорошо осмыслено на концептуальном уровне. **Каталитическая химия** – раздел химии, изучающий явление катализа, методы подбора катализаторов, их синтеза и применения в различных областях науки, технологии и техники.

Катализаторы и реагенты могут быть как неорганическими, так и органическими, поэтому каталитическая химия – междисциплинарная область (рис. 1.2). Она использует представления неорганической, органической, физической химии.

Для подбора эффективных катализаторов учёные и инженеры пользуются также методами электрохимии, квантовой химии, химии металлоорганических соединений. Для исследования катализаторов применяются разнообразные физические методы и приборы. Поэтому можно с полным правом утверждать, что каталитическая химия находится «на стыке наук», т.е. это интенсивно развивающаяся область химии.



Рис. 1.2. Междисциплинарные связи каталитической химии

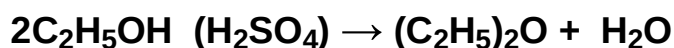
Часто говорят об *органическом катализе*. Что подразумевают под этим термином? Органический катализ является той областью катализа, когда либо реагент, либо катализатор являются органическими соединениями.

Какие же задачи стоят перед каталитической химией?

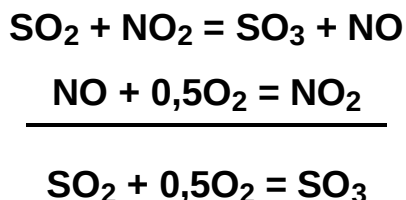
- *теоретические* (попытки создания теории предвидения каталитического действия и теории приготовления катализаторов, углубление знаний о механизмах катализа),
- *практические* (подбор и совершенствование катализаторов промышленных реакций).

Открытие явления катализа

Ещё в XV в. алхимики обнаружили, что в присутствии серной кислоты, которая при этом не расходуется, этиловый спирт превращается в диэтиловый эфир (в гомогенной системе):



Тем не менее, первые научные сведения о катализе относятся к началу XIX в. В 1806 г. французские учёные Н. Клеман и Ш. Дезорм открыли реакцию окисления сернистого ангидрида до серного под действием диоксида азота, который в процессе не расходовался:



Это открытие было использовано для промышленного способа получения серной кислоты (так называемый камерный способ).

В 1811 г. петербургский академик К.С. Кирхгоф открыл, что разбавленные кислоты способны вызывать превращение крахмала в сахар (глюкозу). И в этом случае кислота не расходовалась. В 1814 г. им же было установлено, что эту реакцию также может катализировать фермент диастаза из ячменного солода. Так было положено начало применению биологических катализаторов – ферментов.

Французский химик Л. Тенар в 1813 г. установил, что аммиак при нагревании разлагается на азот и водород под влиянием некоторых металлов (железо, медь, серебро, платина):



В 1818 г. он же показал, что большое число твёрдых тел оказывает ускоряющее действие на разложение растворов перекиси водорода, а английский химик Г. Дэви открыл способность паров спирта и эфира окисляться кислородом на поверхности платины. В 1822 г. немецкий химик И. Дёберейнер установил, что водород и кислород соединяются на платине при обычной температуре. За этим последовало открытие и других фактов сильного положительного воздействия веществ на скорость химических реакций.

Все это привело к выделению особой группы явлений, названных немецким химиком Э. Митчерлихом *контактными* (1833 г.). Термин *катализ* (от греч. *καταλύειν* — разрушение) для таких явлений был введен только в 1835 г. великим шведским химиком Й. Берцелиусом, который систематизировал и обобщил все известные к тому времени сведения об ускорении химических реакций под действием *катализаторов*. В.Ф. Оствальд (1909 г.) показал, что катализатор ускоряет только термодинамически разрешенные процессы. За нахождение связи катализа с термодинамикой ему была присуждена Нобелевская премия.

Развитие понимания явления катализа отставало от его практического применения (рис. 1.3).

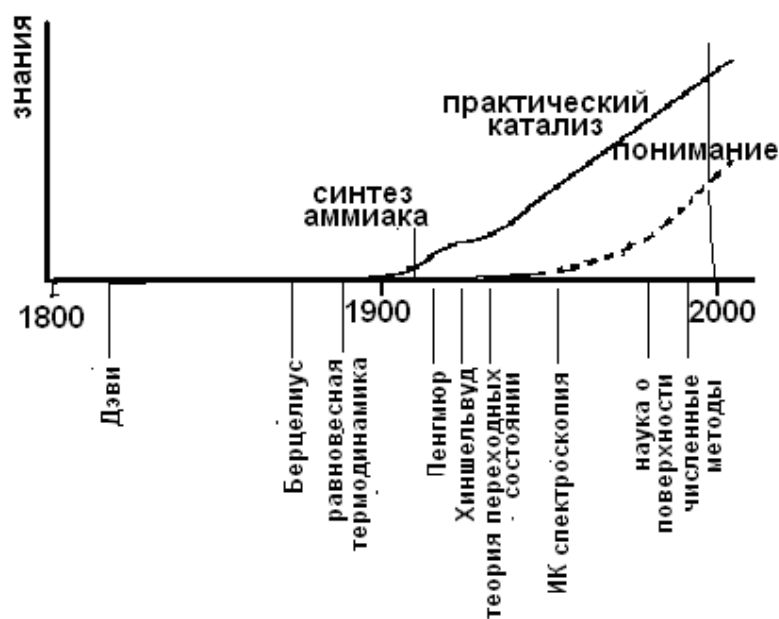


Рис. 1.3. К истории гетерогенного катализа

Лишь в начале XX в. стали появляться работы, посвященные попыткам объяснения явления катализа. Так, П. Сабатье (1912 г.) предложил теорию промежуточных соединений и показал, что в присутствии катализаторов реакция идет по иному маршруту, чем в отсутствие катализатора. В 1912 г. он получил Нобелевскую премию за метод гидрогенизации органических со-

единений в присутствии мелкодисперсных металлов, который резко стимулировал развитие органической химии.

В 1910-1920 гг. практическое применение катализа было развито в работах В.Н. Ипатьева, который ввел в практику катализ при высоком давлении. В 1913 г. впервые был получен в промышленном масштабе аммиак каталитическим синтезом из азота и водорода. Автором каталитического синтеза аммиака является немецкий ученый Ф. Габер. За разработку научных основ процесса синтеза аммиака и за промышленное оформление его Ф. Габеру и К. Бошу в 1918 г. была присуждена Нобелевская премия.

Исследования механизма каталитических реакций стали возможны после работ И. Ленгмюра и С.Н. Хиншельвуда, посвященных изучению процессов адсорбции и созданию кинетической теории. Развитие теоретических представлений (например, теория переходного состояния) и приход в эту область спектральных методов (ИК спектроскопия) открыли новые возможности в установлении связи между каталитическими свойствами и составом и структурой материала. Современное состояние науки о поверхности позволяет выявить структуру адсорбционных центров и их реакционную способность. Разработанная в конце XX в. туннельная микроскопия позволяет изучать структуру поверхности и адсорбционных слоев на атомном уровне; некоторые современные методы позволяют изучать катализаторы в процессе их работы (*in situ*). Развитие получили и численные методы.

Тема 2. Общие закономерности катализа

Общие закономерности катализа. Определение катализа по А.А. Баландину. Каталитический цикл. Взаимодействие катализатора с реагентами. Каталитическая коррозия.

Стехиометрия и катализ. Термодинамические ограничения: потенциал Гиббса; расчёт константы равновесия. Хемосорбция и катализ.

Функция Морзе, поверхность потенциальной энергии. Путь и координата реакции. Активированный комплекс. Энергия активации. Переходное состояние и промежуточное соединение. Механизмы прямой и обратной реакции, их идентичность вблизи равновесия. Принцип микрообратимости. Времена жизни интермедиатов.

Основные принципы катализа. Главные особенности каталитических реакций.

Общие закономерности катализа

Из перечисленных выше и других многочисленных примеров катализа следует, что катализатор участвует в химической реакции, ускоряя ее, но при этом не расходуется.

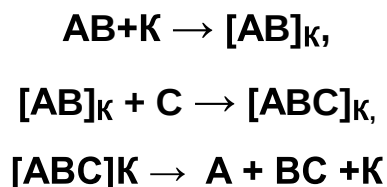
Как же происходят каталитические химические реакции?

Каждая каталитическая реакция представляет собой последовательность элементарных стадий, в которой реагирующие молекулы **АВ** и **С** связываются с катализатором **К** в комплекс **(А..В..С)_К**. Последний переходит в крайне неустойчивый короткоживущий (около 10^{-15} с) активированный комплекс **(А..В..С)_К[‡]**, распад которого приводит к образованию продуктов **А** и **ВС** и освобождению катализатора:



После получения продукта катализатор возвращается в исходное состояние и способен снова участвовать в следующем акте реакции. Следовательно, каталитические реакции являются *многостадийными* и *циклическими*. Как

видим, катализатор взаимодействует с исходными реагентами, но сам при этом не входит в состав продукта, т.е. не расходуется.



Так, каталитический цикл для реакции окисления SO_2 можно представить, как это изображено рис. 2.1.

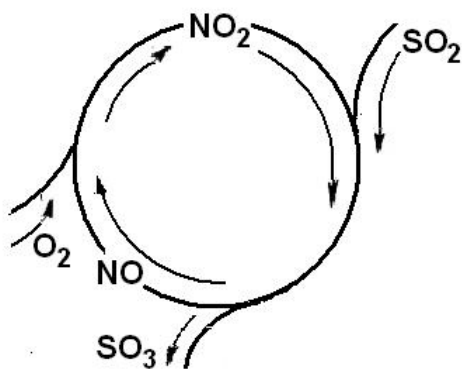
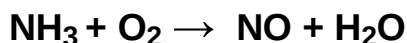


Рис. 2.1. Каталитический цикл реакции окисления SO_2 :
 $\text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_3$

Это очень простой каталитический цикл. Для других реакций циклы могут быть значительно сложнее. Так, реакция гидрирования олефинов может быть осуществлена на металлокомплексном катализаторе – хлориде *трис*-трифенилфосфинродия, так называемом комплексе Уилкинсона. Каталитический цикл в этом случае представлен на рис. 2.2.

Следует отметить, что возвращение катализатора в исходное состояние происходит не всегда. Часто происходят его изменения. Так, например, при протекании реакции окисления аммиака на платиновой сетке, используемой в качестве катализатора,



наблюдается рекристаллизация платины, т.е. происходит так называемая **каталитическая коррозия**. Гладкая поверхность платины становится шероховатой.

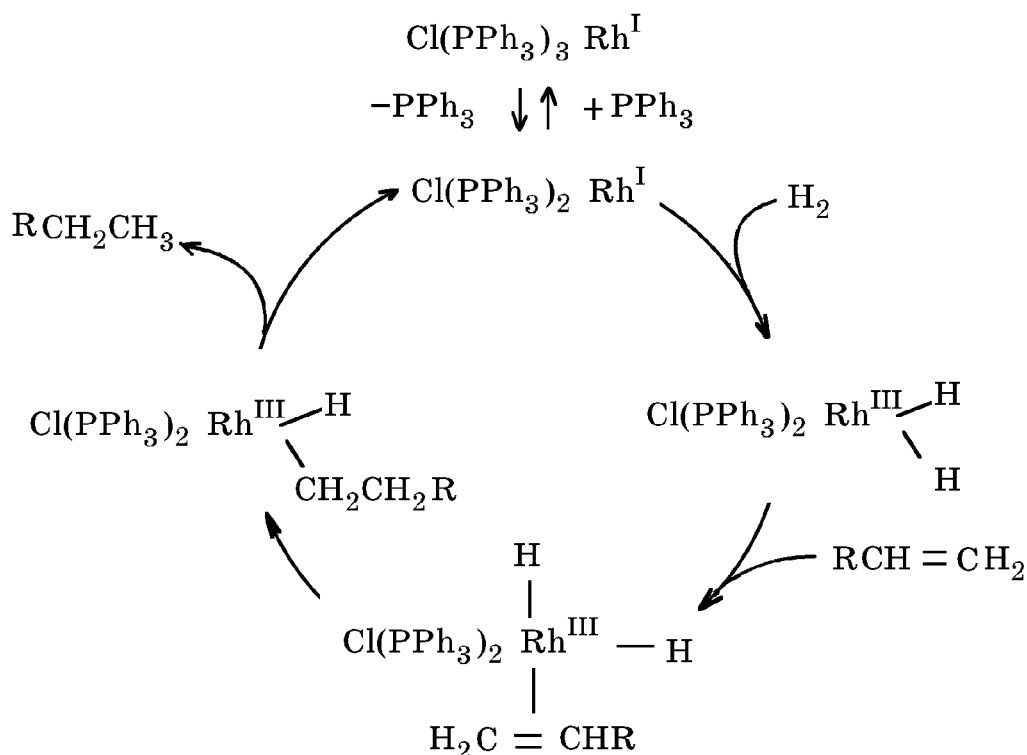


Рис. 2.2. Каталитический цикл реакции гидрирования олефинов на комплексе Уилкинсона.

Определение катализа

Химия – наука естественная, но не точная. Поэтому многим ключевым химическим понятиям можно дать несколько различающихся определений. Так, например, термины «молекула», «химическая реакция», «комплексное соединение» и многие другие могут быть определены по-разному. Не исключение и катализ. Для него предложено несколько десятков определений, но наиболее общее дал академик А.А. Баландин (1898-1967):

«Катализ – воздействие вещества на реакцию, избирательно изменяющее её кинетику, но сохраняющее её стехиометрические и термодинамические условия; это воздействие состоит в замене одних элементарных процессов другими, циклическими, в которых участвует воздействующее вещество. Вносимое вещество называется катализатором, оно не изменяется количественно в результате реакции и не смещает равновесия».

Поясним некоторые термины, используемые в этом определении катализа:

- **стехиометрические условия** – количественные соотношения реагентов и продуктов, обусловленные уравнением реакции;
- **кинетика** – скорость химической реакции, так как именно она определяет скорость перехода исходных реагентов в конечные;
- **термодинамические условия** – изменение потенциальной энергии системы в результате реакции; оно не зависит от того, по какому пути исходные реагенты превращаются в конечные продукты (рис. 2.3).

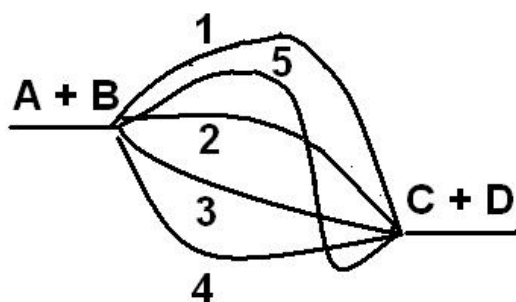
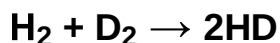


Рис. 2.3. Независимость энергетического состояния продуктов от пути их получения.

Катализ и термодинамика

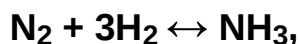
Рассмотрим несколько реакций.

1. Дейтеро-водородный обмен:



В газовой фазе, без катализатора реакция идет при температуре 500-600 °С, в присутствии же **Pt**, **Pd** она протекает уже при $T = -196$ °С.

2. Синтез аммиака



Чтобы сдвинуть равновесие реакции в сторону образования аммиака, требуется очень большое давление. Время достижения равновесия без катализатора 10^5 – 10^7 лет. С катализатором этот процесс осуществляется достаточно быстро. Так, первый в мире завод каталитического синтеза аммиака в г. Оп-

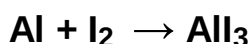
пау (Германия) начал работать 9 сентября 1913г., а к 24 октября 1913 г. ежедневная продукция завода превысила 10 т.

3. Реакция окисления



не идет даже при нагревании, при добавке же MnO_2 – сразу получается CO_2 .

4. Образование иодида алюминия из элементов:



Для того, чтобы прошло взаимодействие, требуется несколько лет, в присутствии же H_2O идет бурная реакция.

5. Гидролиз хлороформа



Термодинамические условия для этой реакции благоприятны, но скорость реакции мала – за 30 дней при $T = 100^\circ\text{C}$ в запаянной ампуле – выход CO мал. Если добавить NaOH , то реакция идет с такой большой скоростью, что достаточно нескольких минут, чтобы ампула взорвалась.

Как узнать, возможен ли тот или иной процесс?

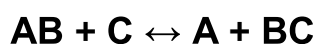
Для этого нужно выяснить, разрешает ли термодинамика этот процесс, т.е. нужно рассчитать изобарно-изотермический потенциал реакции:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Зная ΔG^0 , можно рассчитать и константу равновесия реакции по уравнению:

$$\Delta G^0_{P,T} = -RT \ln K$$

В условиях равновесия скорости прямой (W_1) и обратной (W_2) реакций равны. Для реакции



можем записать:

$$W_1 = k_1[AB][C], \quad W_2 = k_2[A][BC]$$

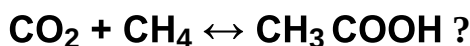
Тогда для константы равновесия (K) получим выражение:

$$K = k_2/k_1 = [A][BC]/[AB][C]$$

Зная стехиометрию реакции и величину K , сможем рассчитать степень превращения и равновесные концентрации участников реакции.

Примеры

1. Есть дешевый CO_2 и дешевый CH_4 . Можно ли превратить их в уксусную кислоту по следующей реакции



Посчитали, как меняется величина константы равновесия при увеличении температуры, и оказалось, что равновесие реакции смещено влево, т.е. процесс термодинамически совсем невыгодный. Отсюда вывод – нельзя получить уксусную кислоту, проводя реакцию «в лоб».

Что же делать? Можно ли все-таки «обмануть» термодинамику? Сместить реакцию вправо можно, если сразу удалять кислоту. Для этого есть несколько вариантов осуществления процесса.

2. Возможны и артефакты. Так, заманчива реакция получения бензола из метана:



В экспериментах с использованием импульсного режима было получено некоторое количество бензола, хотя термодинамические условия этой реакции неблагоприятные. Оказалось, что авторы не учитывали наличие в аргоне примеси кислорода.

Таким образом, термодинамику считают, чтобы оценить условия протекания реакции. Но одной благоприятной термодинамики недостаточно, потому что скорость реакции может быть очень малой. А здесь может помочь хороший катализатор. Но почему катализатор ускоряет химические реакции?

Изменение потенциальной энергии химической системы

Чтобы понять, почему же катализатор ускоряет химическую реакцию, прежде всего, обратимся к такому понятию, как *потенциальная энергия*. Потенциальная энергия химической системы является функцией внутренних координат атомных ядер (длин связей и валентных углов), определяющих их взаимное расположение, т. е. конфигурацию системы. В процессе химических превращений реагентов в продукты реакции происходит изменение относительных координат ядер и, соответственно, изменение потенциальной энергии системы.

В простейшем случае двухатомной молекулы **AB** единственной координатой атомов является межатомное расстояние (R_{AB}). В данном случае зависимость потенциальной энергии (E) молекулы от расстояния между ядрами представляет собой кривую, описываемую эмпирическим уравнением Морзе, и графически выглядит так, как показано на рис. 2.4. При сближении атомов (уменьшение R_{AB}) энергия системы очень сильно возрастает. При увеличении R_{AB} энергия системы возрастает, но при достижении определенного значения ($E_{\text{дис.}}$) происходит разрыв связи **A–B**, т.е. диссоциация молекулы.

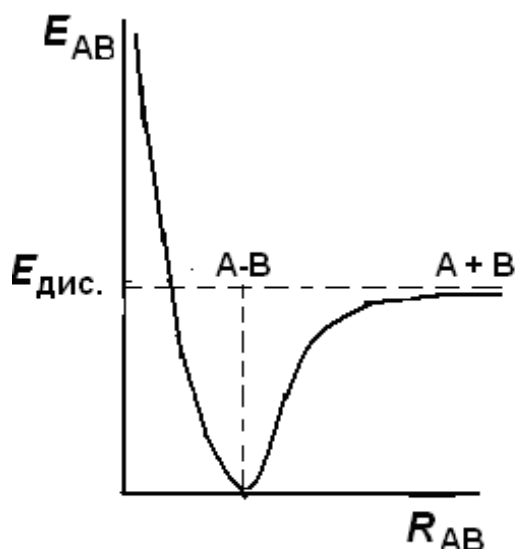


Рис. 2.4. Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы **AB** от межатомного расстояния R .

$E_{\text{дис.}}$ — энергия диссоциации молекулы **AB**.

При протекании химической реакции, например



нужно определять уже не кривую потенциальной энергии, а так называемую *поверхность потенциальной энергии (ППЭ)* (рис. 2.5), так как даже в случае такой самой простой реакции при образовании линейного комплекса $A..B..C^{\ddagger}$ будет иметь место уже изменение трех переменных (энергии E и двух расстояний R_{AB} и R_{BC}).

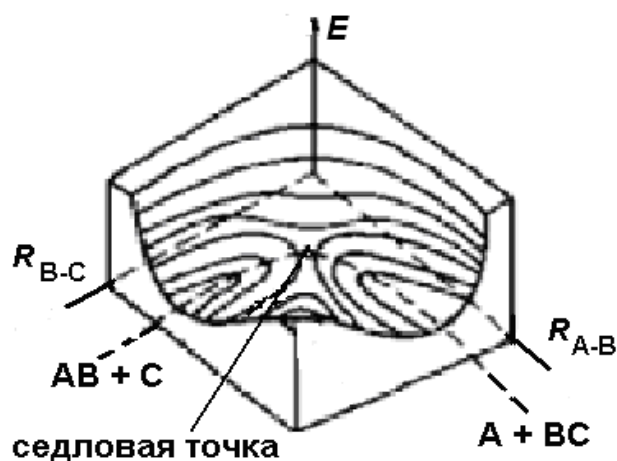


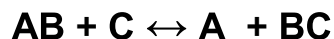
Рис. 2.5. Трехмерная диаграмма поверхности потенциальной энергии системы:



Такую диаграмму достаточно сложно представлять в двумерном пространстве, Поэтому ее изображают иначе. Вид сверху на энергетическую диаграмму подобен топографической карте местности (только в нашем случае кривые отражают уровни одинаковой энергии) и представлен на рис. 2.6.



Рис. 2.6. Топография поверхности потенциальной энергии системы



Кривые **1-5** определяют уровни постоянной энергии в условных единицах.

д.р. – долина реагентов;
д.п. – долина продуктов.

На этом рисунке цифрами 1-5 обозначены уровни постоянной энергии (изоэнергетические линии) в условных единицах. Правый верхний угол соответствует энергии трех свободных (не взаимодействующих друг с другом) атомов **А**, **В** и **С**. Очевидно, что изменение взаимного расположения атомов в ходе реакции должно проходить по линии, соответствующей минимальной энергии (пунктирные линии на рис. 2.5 и 2.6).

Реагентам и продуктам на **ППЭ** соответствуют *долины* (**д.р.** – *долина реагентов* и **д.п.** – *долина продуктов*) с минимумами энергии; активированному комплексу – *седловая точка* на рис. 2.5 и 2.6. Кривую, проходящую через минимумы и седловую точку, называют *путем реакции*, а расстояния между атомами определяют *координату реакции* (рис. 2.7).

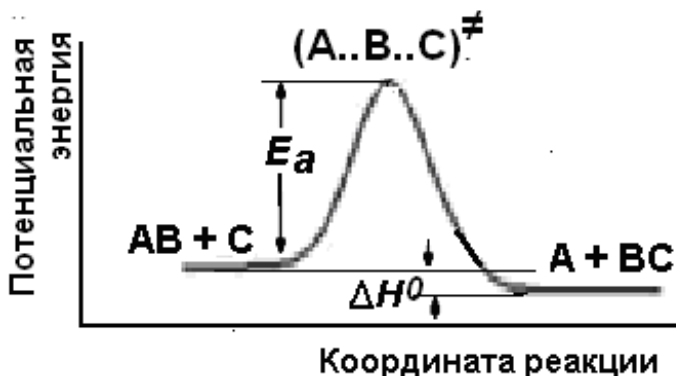


Рис. 2.7. Сечение поверхности потенциальной энергии системы



вдоль пути реакции.

E_a – энергия активации,
 ΔH^0 – теплота реакции

Путь реакции определяется как путь скорейшего спуска из конфигурации $(A..B..C)^{\ddagger}$ к конфигурации $(A + BC)$ или $(AB + C)$ и состоит из двух ветвей, одна из которых соответствует дну долины, ведущей из минимума, отвечающего реагентам $(AB + C)$, в точку перевала $(A..B..C)^{\ddagger}$, а другая – дну долины, отвечающей продуктам $(A + BC)$. При таком определении путь реакции часто называют *путем минимальной энергии*.

Разница между энергиями активированного комплекса $(A..B..C)^{\ddagger}$ и исходной системы $A + BC$ соответствует величине E_a , которая равна энергии, необходимой для осуществления химического превращения. Это – так называемая *энергия активации* (или *активационный барьер*), она определяет скорость химической реакции.

Почему катализатор ускоряет химическую реакцию?

Рассмотрим, как меняется потенциальная энергия системы при осуществлении некаталитической и каталитической реакций. Некаталитическая реакция между молекулами **A** и **BC** произойдет, если они обладают энергией $\Delta E_{нк}^{\ddagger}$, достаточной для преодоления активационного барьера, показанного на рис. 2.8 (кривая 1). Каталитическая реакция начинается с самопроизвольного взаимодействия реагентов **A** и **BC** с катализатором, при котором образуется комплекс $(A..B..C)_к$ потенциальная энергия системы понижается. Далее идет реакция между молекулами, связанными с катализатором, и энергия $\Delta E_к^{\ddagger}$, необходимая для этого, существенно ниже, чем для некаталитической реакции (кривая 2 на рис. 2.8):

$$\Delta E_к^{\ddagger} < \Delta E_{нк}^{\ddagger}$$

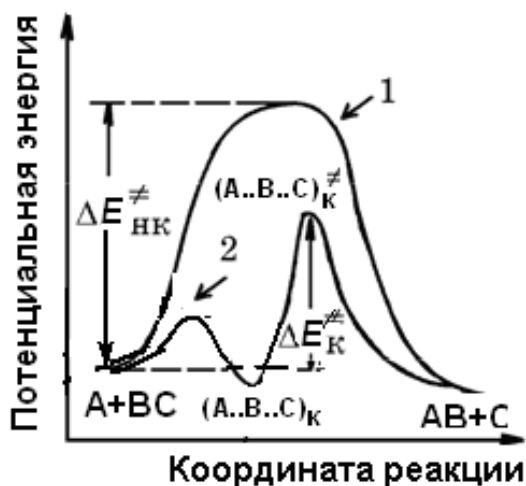


Рис. 2.8. Диаграмма потенциальных энергий для некаталитического (1) и каталитического (2) маршрутов реакции

$$A + BC \rightarrow AB + C$$

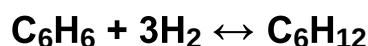
Основные принципы катализа

На основании изложенного выше могут быть сформулированы **основные принципы катализа**.

1. Все каталитические реакции – самопроизвольные процессы, т. е. протекают в направлении убыли потенциальной энергии системы.

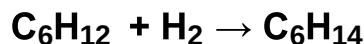
2. Катализатор не смещает положения равновесия химической реакции: вблизи положения равновесия один и тот же катализатор ускоряет и прямую и обратную реакцию в равной степени. При этом, как следует из рис.2.8, активированный каталитический комплекс $(A..B..C)_k^{\neq}$ для прямой и обратной реакции один и тот же, т.е. соблюдается **принцип микрообратимости**

Например, имеем обратимую реакцию:



Платиновый катализатор (**Pt/Al₂O₃** или **Pt/C**) ускоряет обе реакции: гидрирование бензола идет при температурах более низких (до 230 °С), тогда как для обратной реакции нужны температуры выше 250 °С.

Гидрирование гексена



идет на металлокомплексном катализаторе – хлориде *три*трифенилфосфин-родия (см. комплекс Уилкинсона на рис. 2.2) при сравнительно низких тем-

пературах. Чтобы провести обратную реакцию дегидрирования нужна температура более высокая (до 700 °С). Комплекс же такой температуры не выдержит.

3. Энергии активации каталитических реакций значительно меньше, чем тех же реакций в отсутствие катализатора. Благодаря этому обеспечивается их ускорение по сравнению с некаталитическими. Снижение энергии активации объясняется тем, что при катализе реакция протекает по другому пути, складывающемуся из стадий с меньшими энергиями активации, чем некаталитическая реакция (см. рис.2.8).

Главные особенности каталитических реакций

1. Катализатор вступает в химическое взаимодействие с реагентами. При этом образуются более реакционноспособные промежуточные частицы (комплексы, ионы, свободные радикалы), чем исходные вещества. Это взаимодействие не должно быть слишком сильным, так как тогда катализатор попросту прореагирует с исходным веществом и выйдет из строя. Вместе с тем взаимодействие не должно быть и слишком слабым: в этом случае не произойдет активации исходного вещества. Следовательно, энергия связи между катализатором и реагентом должна иметь некое среднее, оптимальное значение.

2. Активные промежуточные частицы реагируют в дальнейшем таким образом, что их превращения приводят в итоге к образованию конечных продуктов и возвращению катализатора к исходному состоянию (его регенерации). Таким образом, каталитические реакции являются циклическими по отношению к катализатору.

3. Количество катализатора в системе остается неизменным. Этим катализаторы отличаются от инициаторов химической реакции, которые расходуются в ходе реакции.

4. Ускорение реакции в присутствии катализатора достигается за счет того, что максимальное значение потенциальной энергии, которое реагирующая система достигает при движении вдоль координаты реакции от начального состояния к конечному, для каталитического маршрута $\Delta E_k^\ddagger$ ниже, чем для некаталитического $\Delta E_{нк}^\ddagger$ (см. рис. 2.8).

Тема 3. Классификация катализа. Основные параметры катализаторов

Классификация катализа и катализаторов: технологическая – гомогенный и гетерогенный катализ; научная – по химической природе (металлы, оксиды, кислоты и основания, металлокомплексы, ферменты). Относительность классификации. Приоритетная роль гетерогенного катализа. Стадии гетерогенных каталитических реакций

Основные параметры катализаторов: активность, селективность и стабильность. Способы оценки и измерения активности. Трудности сравнения активности катализаторов по литературным данным. Соотношение между селективностью, специфичностью и избирательностью. Необходимость обязательного изучения стабильности действия катализатора. Причины снижения стабильности катализаторов

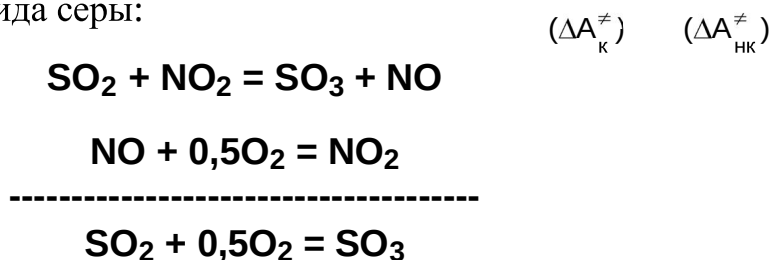
Классификация катализа и катализаторов

Химики-технологи подразделяют катализаторы на два типа – гетерогенные и гомогенные в зависимости от *агрегатного состояния* катализатора и реагентов. К гомогенным катализаторам относят те, которые ведут процессы, когда и катализатор и реагирующие вещества находятся в одной и той же фазе – жидкой или газовой.

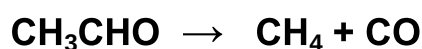
Примеры:

Газофазный гомогенный катализ

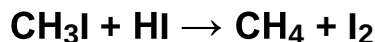
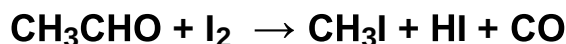
1. Окисление диоксида серы:



2. Разложение ацетальдегида:



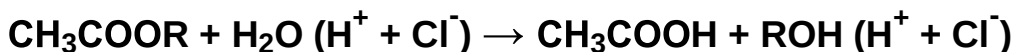
Без катализатора реакция идет с $E_a = 190$ кДж/моль. В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:



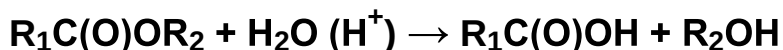
с $E_a = 54$ кДж/моль; константа же скорости реакции при этом увеличивается приблизительно в 10^5 раз.

Жидкофазный гомогенный катализ: например, гидролиз сложного эфира с кислотным катализатором.





Образующаяся при гидролизе кислота диссоциирует с образованием протонов, которые могут *автокаталитически* ускорять гидролиз сложного эфира:



В тех случаях, когда катализатор и реагенты находятся в разных агрегатных состояниях, реализуется *гетерогенный катализ*. Чаще всего катализатор твёрдый, а реагенты находятся в газовой или жидкой фазе. Принципиальная особенность гетерогенного катализа состоит в том, что реакция происходит на поверхности твёрдого катализатора¹.

В промышленности предпочтительны гетерогенные катализаторы, так как они позволяют проводить химический процесс в непрерывном режиме, когда реагенты пропускают через реактор, наполненный твёрдым катализатором.

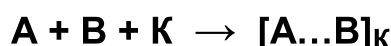
¹. Но могут быть и другие варианты, когда реагенты находятся в твердой и газовой фазах, а катализатор в жидкой фазе, как, например, это имеет место в случае каталитического окисления алмаза водяным паром, воздухом или др., а катализатор — ионы металлов в расплаве,

Использование же гомогенных катализаторов (обычно это растворы каталитически активных соединений) вынуждает технологов проводить химический процесс в периодическом режиме, включающем дополнительную стадию отделения продуктов реакции от катализатора. В случае применения гетерогенных катализаторов этого не требуется.

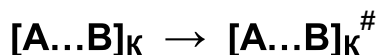
Стадии гетерогенно-каталитических реакций

Каталитические реакции сложные многостадийные процессы, особенно в случае гетерогенного катализа. Их можно разделить на три группы: диффузионные, адсорбционно-десорбционные и химические.

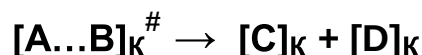
- диффузия исходных веществ к поверхности катализатора;
- адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием адсорбционного комплекса:



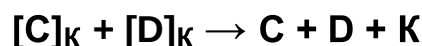
- активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



- распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



- десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.



- диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Химики-исследователи классифицируют катализаторы по их *химической природе*: металлы, оксиды, кислоты и основания, координационные соединения переходных металлов (металлокомплексные катализаторы), ферменты. Кислотно-основные, металлокомплексные и ферментативные катализаторы могут быть как гомогенными, так и гетерогенными.

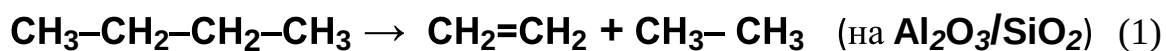
Катализаторы могут быть классифицированы и по своей *функции*, т. е. по типу той реакции, которую они ускоряют. Так, выделяют:

- катализаторы гидролиза – жидкие и твердые кислоты;
- катализаторы гидрирования (олефинов, альдегидов и др.) – металлы и оксиды переходных металлов (**Pt, Pd, Ni** и т.д.);
- катализаторы расщепления **C–C** связи (крекинга) – твердые кислоты (**Al₂O₃/SiO₂**);
- катализаторы окисления – переходные металлы и их оксиды.

Если катализатор сочетает в себе несколько функций, его называют *полифункциональным*.

Рассмотрим несколько примеров.

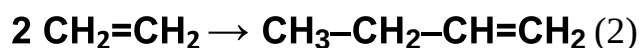
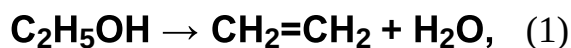
1. Получить этан из бутана можно в две стадии, причем на разных катализаторах:



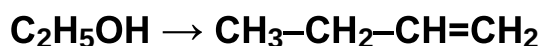
Если же соединить эти два катализатора, то можно провести реакцию в одну стадию:



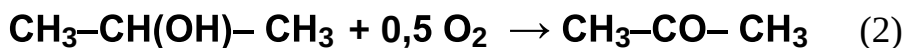
2. Получение бутилена из этилового спирта – двухстадийный процесс, каждая стадия осуществляется на специальном катализаторе:



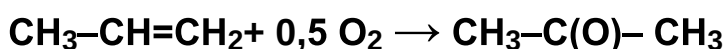
Но на бифункциональном катализаторе **Al₂O₃/SiO₂ + NiO/Al₂O₃** бутилен получается одностадийно:



3. Аналогичная картина наблюдается и для окисления пропилена в ацетон:



На катализаторе **NiO+Al₂O₃**, в котором первый оксид – окисляющий, а второй – гидратирующий, процесс можно осуществить в одну стадию:.



Основные термины и понятия

Требования, предъявляемые к промышленным катализаторам

К промышленным катализаторам предъявляется целый список серьёзных требований. Чрезвычайно желательно, чтобы они были ***твёрдыми*** – тогда процесс может быть реализован в непрерывном режиме. Гетерогенные катализаторы должны быть ***механически прочными*** – иначе под действием потока реагента они превратятся в мелкую пыль и будут унесены из реактора. Для того чтобы производительность реактора была как можно выше, ***концентрация активных центров*** в единице объёма катализатора должна быть максимально возможной. В противном случае придётся использовать очень большой реактор, что экономически не выгодно. Конечно, надо стремиться к тому, чтобы катализатор был ***дешёвым, химически стойким и нетоксичным***.

Главные свойства катализаторов

Любой катализатор, в первую очередь, характеризуется тремя основными параметрами: ***активностью, селективностью и стабильностью действия***.

Активность катализатора – это его производительность, характеризующая то, сколько реагента может превратиться на катализаторе в единицу времени. Она определяется как приращение скорости реакции (***W_K***), отнесен-

ное к количеству катализатора, по сравнению со скоростью некаталитической реакции (W_{HK}), т.е.:

$$(W_K / g) - W_{HK} \approx W_K / g, \text{ так как обычно } W_K \ll W_{HK}$$

где g – может быть массой катализатора (г), его поверхностью (m^2), поверхностью активного компонента (m^2) или числом активных центров (N_{au}).

Формально активность катализатора (a_K) можно оценить как соотношение скоростей каталитической и некаталитической реакций в определенных условиях:

$$a_K = (W_K / W_{HK})_{\text{эксп}}$$

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагентов (c_i) и константы скорости реакции (k). Если условия (температура, концентрация реагентов) для обеих реакций одинаковы, то величина соотношения

$$a_K = (W_K / W_{HK})_{\text{эксп}}$$

будет определяться только значениями констант скоростей этих реакций. А зависимость константы скорости любой реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E_a/RT},$$

где T – абсолютная температура, E_a – энергия активации, k_0 – коэффициент пропорциональности (предэкспоненциальный множитель), R – газовая постоянная.

Катализатор ускоряет достижение равновесия, поскольку $E_{a(K)} < E_{a(HK)}$. Поэтому можно было бы оценивать каталитическую активность по изменению энергии активации. Если предположить, что при одинаковых условиях проведения реакции значения множителей k_0 близки, то отношение скоростей каталитической и некаталитической реакций можно рассчитать следующим образом:

$$(W_K / W_{HK})_{\text{расч.}} = [e^{-E_{a(K)}/RT}] / [e^{-E_{a(HK)}/RT}] = e^{[E_{a(HK)} - E_{a(K)}] / RT}$$

Однако оказывается, что экспериментальные и расчетные данные различаются очень сильно. Это объясняется, прежде всего, тем, что значение множителя k_0 различно для некаталитических и каталитических реакций.

Поэтому первое требование к оценке активности катализатора – это оценка через значение константы скорости k – самого надежного показателя активности. Всякие другие способы (например, через количество прореагировавшего за определенное время вещества, по степени превращения) неоднозначны и могут приводить к недоразумениям.

Активность катализатора зависит от количества и природы активных центров (N_{ac}), участвующих в каталитическом процессе. Поэтому в идеальном случае, когда все активные центры участвуют в катализе, ее определяют как максимальное количество молекул (N_{mol}), прореагировавших на одном активном центре в единицу времени (t):

$$a_k = N_{mol} / (N_{ac} \cdot t)$$

Эту величину называют *абсолютной активностью*, или **TOF (turnover frequency)** – «частотой оборотов». Размерность **TOF** – время в «минус первой степени».

В гомогенных процессах катализатор находится в молекулярно-дисперсном состоянии, и его активность прямо пропорциональна его концентрации, поэтому каталитическую активность определяют как число молей превращенного вещества на моле катализатора в единицу времени:

$$a_k = N_{\text{Моль реагента}} / (N_{\text{Моль кат-ра}} \cdot t)$$

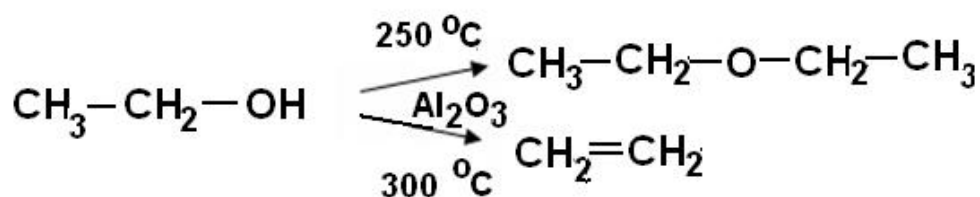
В гетерогенном катализе активность катализатора пропорциональна величине работающей поверхности, на которой находятся активные центры. При этом следует учитывать, что в случае непористых катализаторов величины работающей и общей поверхности равны. В случае же пористых катализаторов работает только доступная для реагентов поверхность. Но число активных центров даже на доступной поверхности чаще всего неизвестно.

Поэтому возникают два различных способа оценки активности: активность на единицу массы и активность на единицу поверхности катализатора. **Весовая активность**, или весовая производительность, катализатора определяется как количество вещества (в молях), реагирующее в единицу времени на единице массы катализатора; ее размерность – $[Моль/г \cdot сек]$. **Удельная каталитическая активность** определяется как скорость реакции на единице площади поверхности катализатора; ее размерность – $[Моль/м^2 \cdot сек]$.

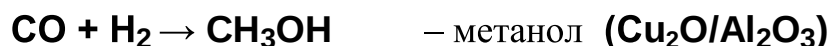
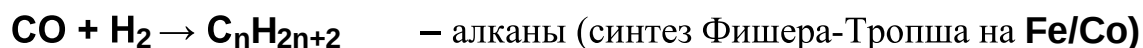
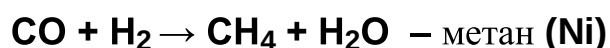
В качестве характеристики активности катализатора также используется величина **TON** (*turnover number*) – «число оборотов», определяемая как количество молей продукта, образовавшихся на одном моле катализатора до тех пор, пока катализатор полностью не потерял свою активность. У идеального катализатора параметр **TON** равен бесконечности.

Значение каталитической активности используют в технологических расчетах при масштабировании процесса (переходе от лабораторной установки к пилотной, полупромышленной и далее к промышленному реактору), для сравнительной оценки катализаторов при их подборе.

Селективность. Хорошо известно, что этиловый спирт может превращаться с образованием различных продуктов даже на одном катализаторе:

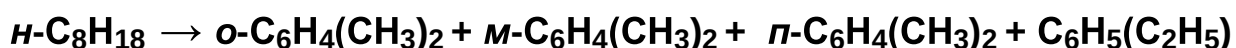


Из смеси монооксида углерода с водородом можно получить:



Характеристика катализатора, отражающая то, что он ускоряет химические превращения реагента в сторону образования определённого продукта из ряда возможных, называется **селективностью**.

Так, например, платина, нанесенная на оксид алюминия (**Pt/Al₂O₃**), катализирует реакцию ароматизации *n*-октана с образованием *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолов и этилбензола:



а селективность катализатора по ксилолу определяется как процентное содержание этого вещества в продуктах реакции.

Свойство катализатора направлять химический процесс в сторону образования определенного продукта объясняется следующим.

- Вещества, которые способны превращаться с образованием различных продуктов, могут образовываться на разных активных центрах катализатора активированные комплексы различной конфигурации. Разница в конфигурациях активированного комплекса приводит к изменению направления процесса и образованию различных продуктов. Следует отметить, что из нескольких возможных реакций катализатор ускоряет не обязательно ту, для которой убыль потенциальной энергии максимальна. Селективность гетерогенных катализаторов может достигаться также и за счет их пористой структуры (рис. 3.1).

Например, в случае узкопористых катализаторов, в которых диаметр сквозных пор меньше 1 нм, а активные центры располагаются на поверхности пор, в продуктах каталитического алкилирования толуола метиловым спиртом обнаруживается только *n*-ксилол, т.е. наименее разветвленный изомер, который проходит сквозь поры. А более объемные *о*- и *м*-ксилолы не образуются из-за пространственных затруднений при образовании соответствующих активированных комплексов, т.е. наблюдается **селективность по продукту** (рис. 3.2).

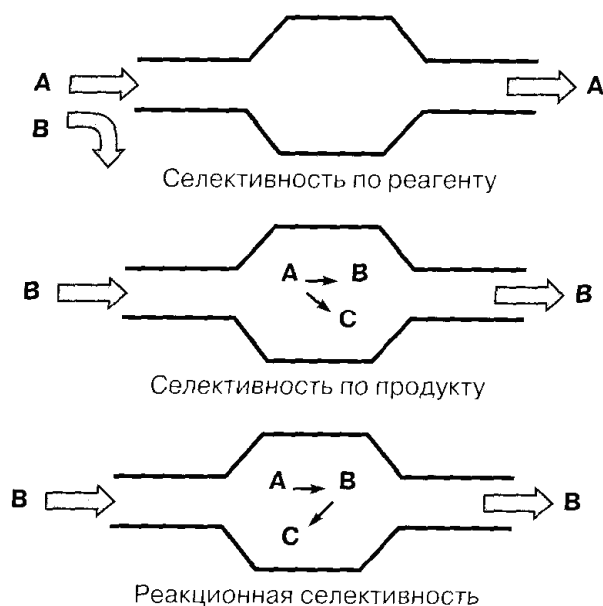


Рис. 3.1. Влияние пористой структуры катализатора на его селективность

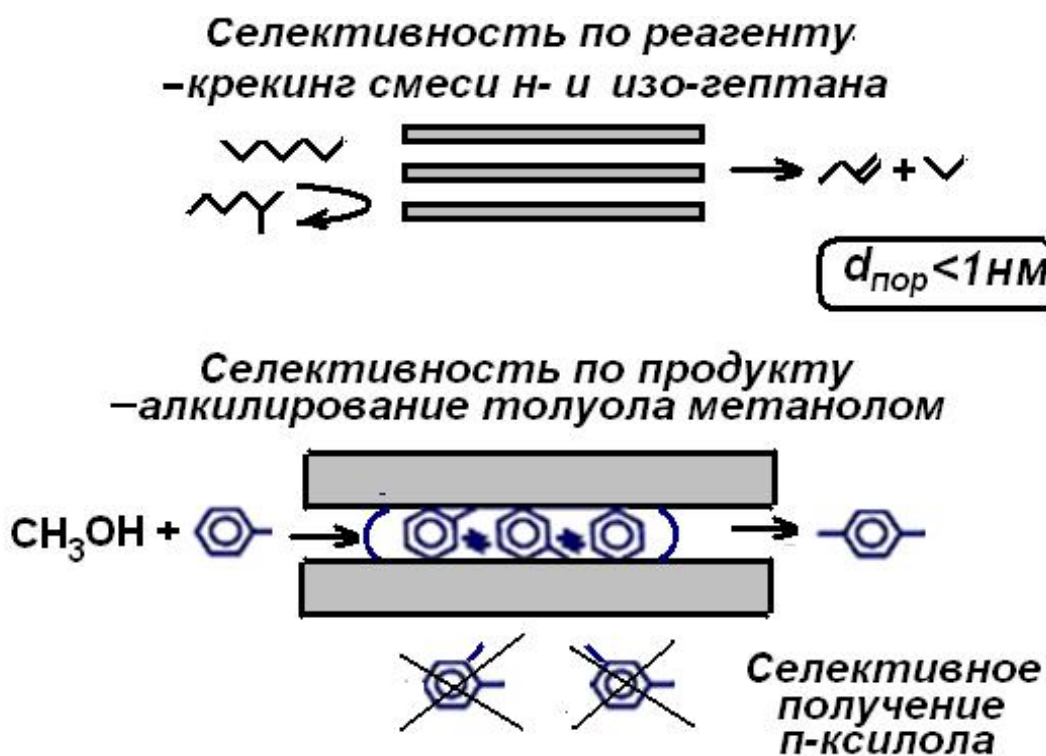


Рис.3.2. Схема, иллюстрирующая молекулярно-селективные свойства узкопористого ($d_{\text{пор}} < 1 \text{ нм}$) катализатора.

На этом же рисунке (в верхней части) представлена иллюстрация другого свойства катализатора – так называемая *селективность по реагенту*, т.е. способность катализировать превращение только определенных соединений данного класса. Строго говоря, это свойство лучше определять термином *избирательность* или *специфичность*. Таким образом, катализатор отличается высокой *избирательностью* (или *специфичностью*), если в ряду гомологов ускоряет реакцию только одного из них.

Свойство избирательности может быть обусловлено тем, что на катализаторе именно данное соединение образует активированный комплекс, а для других существуют те или иные ограничения. Например, на катализаторах с системой одинаковых сквозных пор молекулярного размера линейные алканы вступают в каталитическую реакцию: дегидрируются и ароматизируются, тогда как разветвленные не претерпевают превращений, поскольку активные центры для них недоступны (рис. 3.2).

Наиболее специфичными катализаторами являются ферменты, тогда как у металлических катализаторов специфичность невелика. Более селективны гомогенные катализаторы, которые работают в мягких условиях (ниже 150 °С). С повышением температуры селективность катализаторов снижается, и при высокой температуре селективности уже не будет.

В подавляющем большинстве случаев в присутствии катализатора, помимо основной реакции, протекают еще и побочные, параллельные или последовательные реакции. Доля прореагировавших исходных веществ с образованием целевых продуктов, выраженная в процентах или относительных единицах, характеризует селективность катализатора. Она зависит не только от природы катализатора, но и от параметров каталитического процесса, поэтому ее следует относить к определенным условиям проведения реакции. В нефтепереработке селективность выражают как отношение выходов целевого и побочного продуктов, например, как «бензин / газ», «бензин / кокс» или «бензин / газ + кокс».

Стабильность. Это важнейшее свойство катализатора характеризуется его способностью сохранять первоначальную активность и селективность во времени, т. е. иметь достаточную продолжительность работы с постоянной активностью и общий срок службы. Чем дольше катализатор работает без перезагрузки, тем лучше. Характеристикой стабильности является величина **TON**.

Эти свойства катализатора – **активность, селективность и стабильность** – самые важные. Они находятся в сложной взаимозависимости от многочисленных факторов, таких как температура, давление, природа и чистота реагентов и т. д.

Период стабильной работы (от момента установления стационарной активности до начала снижения ее) для разных катализаторов может сильно различаться. Так, промышленные железные катализаторы синтеза аммиака сохраняют активность в течение нескольких лет, тогда как алюмосиликатные катализаторы крекинга необходимо регенерировать через несколько секунд. Неограниченное время способны были бы работать лишь идеальные катализаторы, превращая огромные количества реагентов. На практике этого не наблюдается, даже самые активные катализаторы с течением времени дезактивируются. Специальная обработка катализаторов в определенных условиях, т. е. регенерация, во многих случаях позволяет восстановить их активность.

Причины **дезактивации катализаторов** разнообразны. Прежде всего, со временем может **изменяться природа катализаторов** вследствие разрушения кристаллической структуры, распыления или спекания катализатора, выноса активного компонента из катализатора.

Причиной потери активности часто является **отравление** активных центров из-за:

- наличия примесей в исходном сырье, которые адсорбируются на активных центрах и выводят их из строя;

- протекания побочных реакций – например, зауглероживание (коксование, образование продуктов уплотнения);
- хемосорбции молекул каталитических ядов на поверхности гетерогенных катализаторов.

Устранить эти причины или уменьшить их влияние можно. Так, нужно добиваться возможно более полной очистки сырья, разрабатывать новые более стабильные катализаторы и т.д

..

Тема 4. Активные центры катализаторов

Активные центры катализаторов. Эксперимент Тейлора (1924г.). Неоднородность поверхности реального твёрдого тела. Работы О.М.Полторака. Дифференциальные теплоты адсорбции. Дифференциальный изотопный метод (С.З.Рогинский) для оценки неоднородности поверхности

Отравление катализаторов. Специфическое и неспецифическое отравление. Специфические и неспецифические каталитические яды. Примеры. Вывод о необходимости «среднего» по энергии связи взаимодействия между реагентом и активным центром. Примеры.

Регенерация катализаторов. Окисление продуктов уплотнения (на примере катализаторов крекинга). Восстановительная регенерация (примеры). Трудности регенерации металлокомплексных катализаторов. Селективное отравление.

Активные центры катализатора

Все типы катализаторов содержат так называемые **активные центры (АЦ)** – атомы, ионы или группы атомов, которые непосредственно взаимодействуют с превращающимися молекулами. **АЦ** гетерогенного катализатора – специфические центры на поверхности твердого тела (или макромолекулы), при взаимодействии с которыми молекулы реагирующего вещества активируются и реакция протекает с большей скоростью.

Понятие об активных центрах катализаторов ввёл в науку английский учёный Г. Тейлор в 1924 г., когда он высказал предположение о том, что каталитически активной является не вся поверхность гетерогенного катализатора, а лишь некоторые участки её. Таковыми могут являться, например, выступы либо впадины на поверхности. Подтверждением концепции **АЦ** являются экспериментальные данные, полученные Г. Тейлором при изучении отравления **Pt**-катализатора. Он изучал реакцию гидрирования олефинов в вакуумной системе (10^{-7} мм рт. ст.) (рис.4.1) и установил, что **(CH₃)₂S** является ядом для платины, т.е. блокирует ее поверхность.

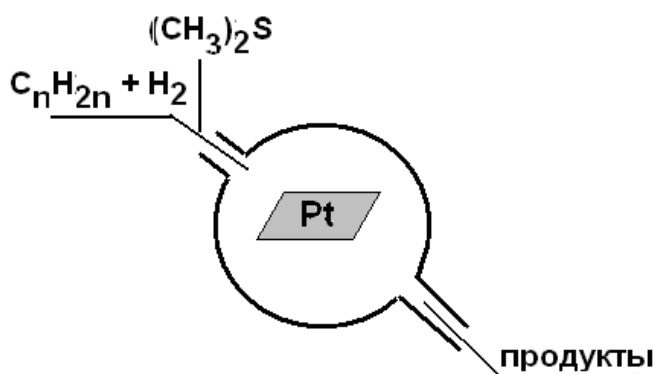


Рис. 4.1. Схема опыта Г. Тейлора по отравлению платинового катализатора гидрирования олефинов.

Оказалось, что достаточно заблокировать 2% поверхностных атомов платины, и катализатор перестает работать. Таким образом, на поверхности платины есть участки, активные для катализа, доля их мала по отношению к общей поверхности, а если их заблокировать, реакция не идет.

В случае алюмосиликатного катализатора достаточно блокировать каталитическим ядом только 4% поверхности, чтобы его активность в реакции крекинга углеводородов упала до нуля.

Неоднородность поверхности катализатора

Только в случае идеальных кристаллов (см. табл. 4.1) поверхность грани гладкая.

Таблица 4.1. Идеальные формы кристаллов

Кристаллическая решетка	Идеальные формы кристаллов
Гранецентрированная кубическая	тетраэдр куб октаэдр кубооктаэдр
Объемноцентрированная кубическая	куб ромбододекаэдр
Гексагональная плотнейшая упаковка	гексагональная и усеченная бипирамида

Но даже в случае идеального кристалла атомы, находящиеся на вершинах или рёбрах, обладают иными свойствами, чем атомы на гладких участках, имеющие другую координацию (рис.4.2). Поэтому поверхность твёрдого тела энергетически неоднородна.

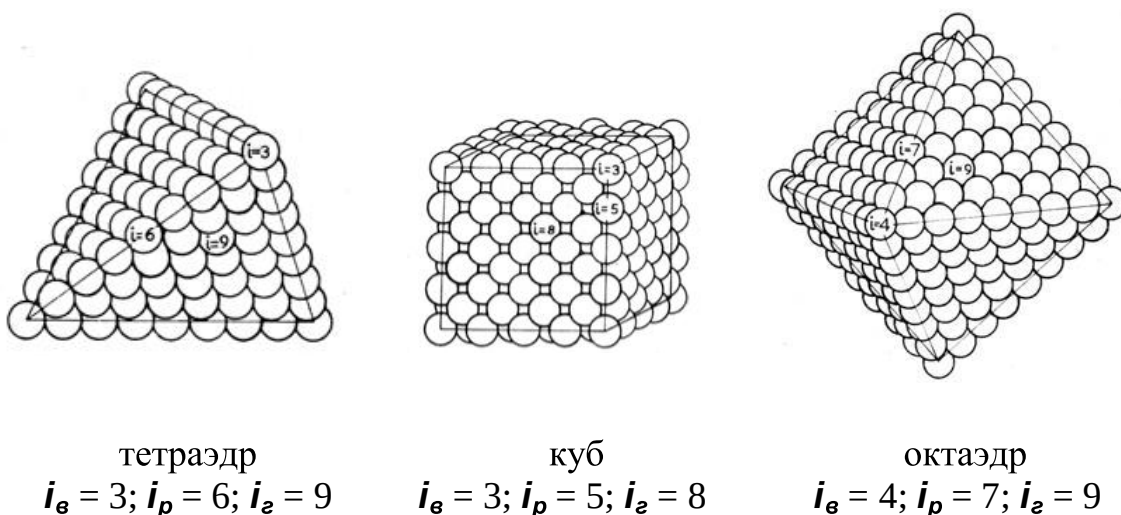


Рис 4.2. Идеальные формы кристаллов с гранецентрированной кубической решеткой и координационные числа атомов, находящихся на вершинах (i_v), ребрах (i_p) и, гранях (i_z),

В 1968 г. профессор Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова О.М. Полторак разработал *митоздрический подход* к исследованию высокодисперсных гетерогенных металлических катализаторов. Митоздрический метод анализа позволяет оценивать соотношение атомов на гранях, ребрах и вершинах реальных *нанокристаллов* и, таким образом, лежит в основе современной теории размерных эффектов в гетерогенном катализе.

Соотношение числа атомов на гранях, вершинах и ребрах кристалла зависит от размера кристалла, что наглядно иллюстрируют кривые на рис 4.3. Но это все справедливо для идеально гладких поверхностей (рис.4.4а).

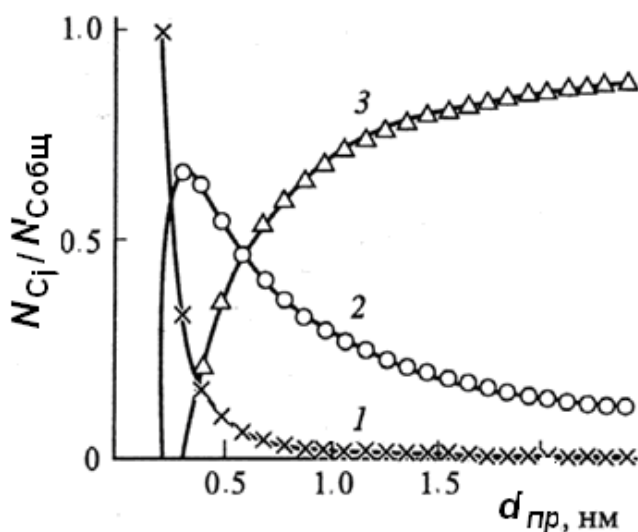


Рис.4.3. Зависимость доли поверхностных атомов с различными координационными числами для октаэдрической частицы от её приведенного размера ($d_{пр}$):
1- на вершинах,
2- на ребрах,
3- на гранях.

А что и говорить о реальной поверхности? Реальная поверхность катализатора выглядит примерно так, как это изображено на рис. 4.4б:



Рис.4.4. Профиль идеально гладкой (а) и реальной поверхности (б).

Как же можно выявить неоднородность поверхности?

Существует несколько методов для выявления неоднородности поверхности катализатора.

1. Неоднородность проявляется в том, что по мере увеличения степени заполнения поверхности снижается теплота адсорбции, т.е. необходимо измерить **дифференциальные теплоты адсорбции**. Для этого в вакуумированную систему с катализатором напускают малыми порциями адсорбат и измеряют теплоту адсорбции, выделяющуюся при каждом впуске адсорбата (рис. 4.5). Полученные зависимости теплоты адсорбции от степени заполнения свидетельствуют о характере поверхности.



Рис.4.5. Изменение дифференциальной теплоты адсорбции от степени заполнения в зависимости от характера поверхности.

2. *Дифференциальный изотопный метод (ДИМ)*, предложенный С.З. Рогинским в 60-е годы XX в. Определение неоднородности поверхности проводят с использованием стабильных или радиоактивных изотопов (например, сорбция стабильных изотопов кислорода $^{16}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$). Если поверхность неоднородна, то при адсорбции сначала будут заполняться адсорбционные центры с высоким адсорбционным потенциалом, а потом — с более низким. При десорбции будет обратная картина — сначала молекулы десорбируются со слабых адсорбционных центров, а затем — с более сильных.

Измерения проводят так — запускают небольшую порцию одного изотопа (около трети монослоя), а затем адсорбируют второй изотоп в количестве, достаточном для заполнения второй трети монослоя, далее адсорбируют третий изотоп (до полного заполнения монослоя). Десорбцию проводят ступенчато — маленькими фракциями и измеряют изотопный состав каждой фракции. Если состав всех фракций одинаков, то поверхность однородна, если состав фракций различен — сначала десорбируется изотоп, который сорбировался последним, то поверхность неоднородна (рис. 4.6).



Рис. 4.6. Изменение изотопного состава фракций десорбированного адсорбата в зависимости от характера поверхности.

Пример.

Определение неоднородности поверхности металлического **Ni** проводили с помощью изотопов водорода: **D₂** (I) и **H₂** (II) Состав десорбированных с поверхности никеля фракций водорода приведен в табл. 4.2, что свидетельствует о неоднородности поверхности металлического **Ni**

Таблица 4.2. Состав газовых фракций, десорбированных с поверхности никеля.

Фракция		1	2	3	4	5
Содержание, % об.	H₂	100	100	55	5	0
	D₂	0	0	45	95	100

3. Неоднородность поверхности можно выявить и другими методами, например методом *термодесорбции*. Если на поверхности есть центры с различным адсорбционным потенциалом, то молекулы реагента будут адсорбироваться на них в разных формах, образуя адсорбционные комплексы различной структуры и с разной силой связывания. А при программированном нагреве десорбция разных адсорбированных форм будет происходить при различных температурах. Таким образом, можно получить картину распределения адсорбционных центров.

Что представляют собой активные центры?

Каково их строение?

Ответить на этот вопрос учёные пытаются уже почти 100 лет. В середине XX столетия было предложено несколько частных теорий действия катализа-

торов. В этих теориях рассматриваются структура активных центров и механизм их действия (об этом речь пойдет позже). Трудность состоит в том, что для ответа необходимо уметь «разглядывать» поверхность гетерогенного катализатора на атомном уровне, да ещё и в процессе химической реакции. Это стало возможно только в последнее время и лишь в некоторых наиболее простых случаях. Но и в этих случаях требуется применение сложной и очень дорогой физической аппаратуры. Несколько проще обстоит дело с гомогенными катализаторами, ведь информативных методов исследования молекул в растворах известно довольно много.

В гетерогенном катализе широко используется выдвинутое ещё в 1930-х г.г. предположение о существовании на поверхности твёрдых катализаторов активных центров, представляющих собой *углы, вершины, рёбра или различные структурные нарушения (дислокации, дефекты) кристаллической структуры*.

Активные центры могут быть не только частью кристаллической поверхности (например, металла), но и определенным участком макромолекулы (в *ферментативном катализе*). Принято считать, что активный центр комплементарен (т. е. пространственно соответствует) переходному состоянию реагента (в ферментативном катализе реагенты называют субстратами) при превращении его в продукт. Благодаря этому стабилизируется переходное состояние и понижается энергия активации. Многие ферменты обладают высокой субстратной специфичностью, т. е. способностью катализировать превращение только одного или нескольких близких по структуре веществ. Специфичность обуславливается строением участка активного центра, связывающего субстрат.

В гомогенных каталитических процессах в качестве катализаторов применяются определённые химические соединения или их смеси; каталитические свойства этих соединений целиком определяются их химическим составом и строением. В идеальном случае все молекулы растворенного ката-

лизатора являются активными центрами и образуют с реагентами промежуточные реакционноспособные комплексы. Характер промежуточного химического взаимодействия при этом весьма разнообразен и зависит от типа гомогенного катализа.

В кислотно-основном гомогенном катализе активными центрами служат кислоты и основания либо в недиссоциированной форме (**общий** кислотно-основной катализ), либо в виде ионов H_3O^+ и OH^- (**специфический** кислотно-основной катализ).

Активные центры **в гетерогенном кислотном катализе** – поверхностные гидроксильные группы (например, на SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, MgO , MgSO_4 и др.). Эти группы имеют различные кислотные свойства: Al_2O_3 – достаточно сильная твердая кислота, SiO_2 проявляет слабые кислотные свойства, MgSO_4 – слабая кислота

В металлокомплексном гомогенном катализе активными центрами являются ионы переходных металлов (**Pd, Pt, Rh, Ti, Fe** и др.), входящие в состав координационных соединений и способные к образованию комплексов с молекулами реагентов.

Отравление активных центров

Вернемся к **отравлению АЦ**, о котором упоминалось ранее. Уменьшение активности катализатора крекинга может происходить в результате экранирования поверхности, например, углистыми отложениями. Такое отравление, или блокировка поверхности, **неспецифично**. Активность катализатора может быть восстановлена путем окислительной регенерации, если при удалении блокирующего вещества не происходит разрушения структуры катализатора и изменения природы активных центров. Активность катализаторов ароматизации алканов в ходе эксплуатации также постепенно снижается из-за отложения кокса, уменьшения дисперсности платины. Эти причины дезак-

тивации катализатора можно полностью или в значительной степени устранить с помощью окислительной регенерации, т.е. выжигая коксовые отложения в токе воздуха. В ряде случаев для восстановления каталитической активности, особенно в случае оксидных катализаторов, проводят обработку водородом.

Всегда ли можно использовать для удаления углистых отложений окисление их? Так, когда при протекании каталитической реакции на гидриде **ZrNiH₃** образуется углистая пленка (продукты уплотнения) и пленку выжигают, то сам гидрид при этом окисляется. Восстановить полученную смесь оксидов **ZrO₂** и **NiO** водородом до гидрида не удастся. При обработке водородом образуется цирконат **NiZrO₂**.

Поэтому регенерацию гидридов осуществляют следующим образом. Сначала промывают катализатор растворителем, при этом углистая пленка, представляющая собой высокомолекулярные органические соединения, растворяется. А затем восстанавливают гидрид, так как он потерял водород во время реакции, в мягких условиях - лучше **NaBH₄**, **LiAlH₄**.

Для полимеризации олефинов используются комплексные галогениды **Ti**, **Cr**, но их не регенерируют, это катализаторы одноразового действия.

Каталитические яды могут образовывать прочные координационные соединения с металлокомплексными катализаторами или солеподобные соединения с кислотно-основными катализаторами. По характеру действия каталитических ядов различают отравление *обратимое и необратимое*. При обратимом отравлении можно регенерировать катализатор и восстановить его каталитическую активность

При *необратимом (специфическом)* отравлении происходит химическое взаимодействие яда с активными центрами катализатора. Сильными каталитическими ядами являются: молекулы, содержащие атомы со свободными

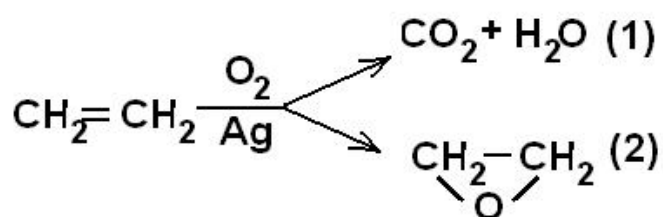
электронными парами (**N, P, As, O, S** и др.), соединения металлов; молекулы, содержащие кратные связи (например, оксид углерода, цианистые соединения). Следует отметить, что количество яда, приводящего к отравлению катализатора невелико, что иллюстрируют данные, приведенные в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Отравление гетерогенных катализаторов

Катализатор	Реакция	Яд	Покрытие, %
Ni	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	H₂S	0.1
Fe	$\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	CO	0.1
Al₂O₃-SiO₂	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	NH₃	1

Особенно чувствительны к отравлению катализаторы, содержащие восстановленные металлы или ионы металлов *в низких степенях окисления*. Так, гетерогенные **Ni-**, **Pt-** и **Pd-**катализаторы гидрирования и дегидрирования теряют свою активность под действием следов соединений (**H₂S, RSH, RSR**), а также органических соединений фосфора или мышьяка, имеющих свободную электронную пару, или их гидридов. Установлено, что соединения неметалла, являющиеся каталитическим ядом, накапливаются на поверхности гетерогенного катализатора, активность которого уменьшается почти линейно с повышением количества яда.

Действие каталитических ядов очень часто проявляется неодинаково для различных реакций, протекающих на данном катализаторе. Например, серебро катализирует реакцию окисления этилена:



Селективное отравление серебряных катализаторов соединениями галогенов приводит к тому, что полное окисление этилена до CO_2 и H_2O подавляется существенно сильнее, чем образование этилендиоксида. Поэтому возникает возможность применения так называемого *селективного отравления* для повышения избирательности действия катализатора.

В этом случае говорят о *модифицировании* катализатора. Иногда одно и то же вещество при одних концентрациях и температурах ведет себя как промотор, а при других — как каталитический яд.

Тема 5. Промотирование катализаторов

Промотирование катализаторов. Некоторые типы промоторов. Структурное и электронное промотирование (на примере Fe-катализатора синтеза аммиака). Эмпиризм в подборе промоторов и модификаторов.

Структурная чувствительность реакций.

Активация молекул в катализе. Хемосорбция и координация.

Промотирование катализаторов

Промотирование катализаторов (или **модифицирование**) – введение микродобавок в катализатор, приводящее к улучшению всех их важных свойств (активности, селективности, стабильности) или хотя бы одного из них.

Механизм промотирования твердых катализаторов может быть различным. Добавки могут изменить условия взаимодействия с реагентами в местах контакта основного компонента и промотора. Они могут вступать с основным катализатором в химическое взаимодействие, образуя на поверхности продукты, обладающие более высокой каталитической активностью, могут влиять на электронное состояние **АЦ**, а также увеличить дисперсность или стабилизировать пористую и кристаллическую структуру катализатора и т.п.

Прежде чем перейти к рассмотрению влияния промотирования на активность катализаторов, стоит сказать несколько слов о **структурной чувствительности реакций**, которая проявляется при изучении зависимости каталитической активности от дисперсности. Различают:

- **структурно-чувствительные** (или затруднённые) реакции – для них удельная активность зависит от структуры активных центров, а активные центры состоят из нескольких атомов;

- **структурно-нечувствительные** (незатруднённые или облегченные) реакции – для них удельная активность не зависит от степени дисперсности катализатора;

Примером структурно-чувствительной реакции является синтез аммиака (рис. 5.1), скорость которого сильно падает при высокой степени диспергирования, что, по-видимому, связано с уменьшением доли активной грани (111).

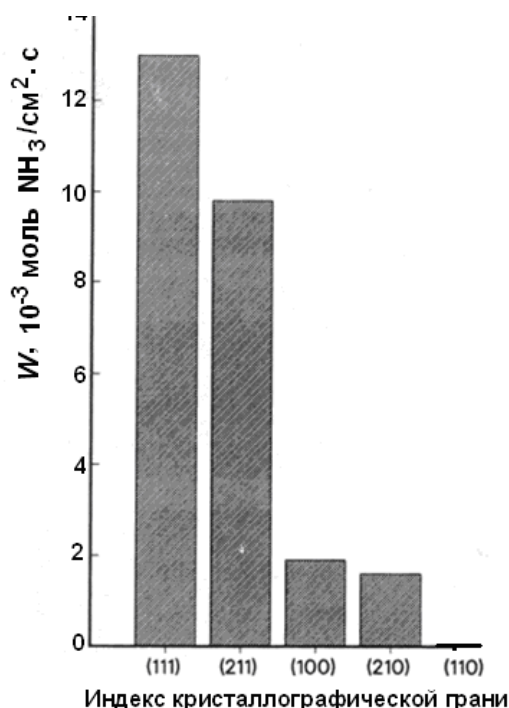


Рис. 5.1. Скорость процесса синтеза аммиака на разных кристаллографических гранях железа

$T = 673 \text{ K}$,

$P = 20 \text{ атм}$,

$\text{H}_2:\text{N}_2=3:1$

Промотирование стабилизирует структуру поверхности и противодействует спеканию частиц металла (т.е. латеральной диффузии атомов металла). Так, промотирование железного катализатора синтеза аммиака различными оксидами позволило значительно увеличить его активность (рис. 5.2). Оксиды **Al_2O_3** , **CaO** и др., являясь структурными промоторами, предотвращая спекание железа, приводят к увеличению площади удельной поверхности его (до $20 \text{ м}^2/\text{г}$). Введение $2\div 3\%$ масс. **Al_2O_3** в катализатор синтеза аммиака позволяет создать стабильную геометрическую структуру, не меняющуюся под воздействием реакционной среды в течение длительного времени. Кроме того, установлено, что добавка **K_2O** к катализатору, промотированно-

му Al_2O_3 , увеличивает его активность, тогда как в случае непромотированного катализатора активность не меняется.

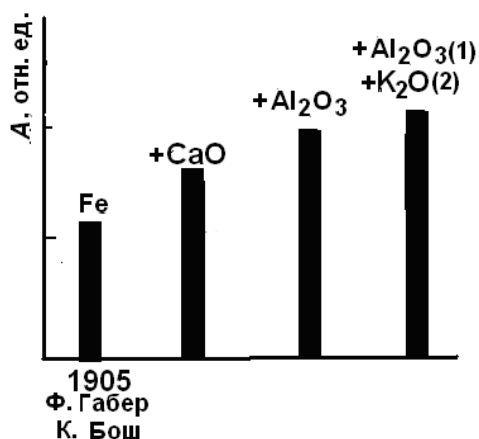


Рис. 5.2. Влияние промотирования железного катализатора синтеза аммиака оксидами на его активность

Промотирование железного катализатора синтеза аммиака калием, меняющее электронное состояние железа, т.е. «электронное промотирование», приводит к ускорению лимитирующей стадии процесса (рис.5.3).

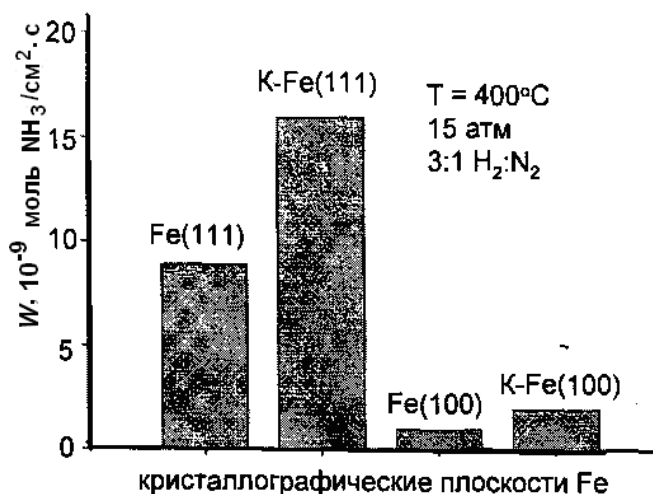


Рис. 5.3. «Электронное промотирование» железного катализатора синтеза аммиака калием

Другой пример: введение в катализатор NiO (а это полупроводник *p*-типа) добавок Cr и Li , имеющих разные электронодонорные свойства, изменяет электропроводность катализатора (σ), энергию активации электропроводности E_σ и энергию активации E_a окисления CO (рис. 5.4).

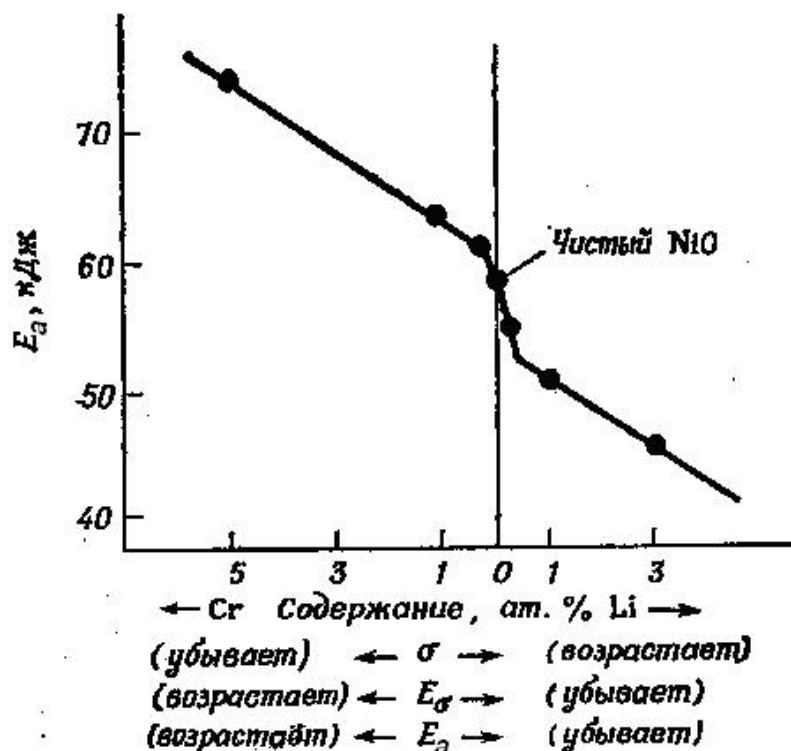


Рис.5.4. Влияние промотирования NiO добавками Li и Cr на его электрофизические и каталитические свойства в окислении CO

Активация молекул в катализе

Активация молекул происходит в результате взаимодействия молекул с катализатором: с поверхностью — в гетерогенном, с молекулами, ионами, комплексами — в гомогенном катализе.

Каким же должно быть это взаимодействие? Если оно будет сильным, то образуется химическая связь, и реагент уже не сможет ни с чем реагировать. Если взаимодействие будет слабое, то произойдет лишь физическая адсорбция, и молекула реагента не будет подготовлена к реакции. Если взаимодействие среднее, то молекула реагента хемосорбируется, т.е. в ней уже будут активированы определенные связи, и она сможет вступить во взаимодействие с другими молекулами или превратиться сама.

Таким образом, взаимодействие молекул реагента с катализатором должно быть средним, чтобы обеспечить активацию реагирующей связи. Действительно, существует корреляция каталитической активности со стабильно-

стью соответствующих химических соединений. Так, зависимость скорости разложения муравьиной кислоты на различных металлах от теплоты образования соответствующих формиатов (ΔH^0) описывается кривой с экстремумом (рис. 5.5):

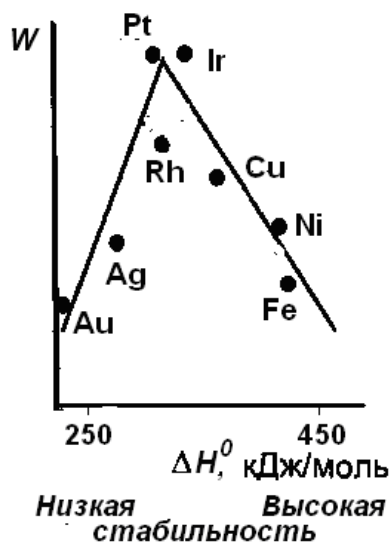


Рис. 5.5. Зависимость скорости разложения муравьиной кислоты на различных металлах от теплоты образования соответствующих формиатов.

(Вулканообразная кривая Баландина)

Экстремальные зависимости скорости реакции от природы переходного металла наблюдаются и в случае гидрирования этилена (рис. 5.6.).

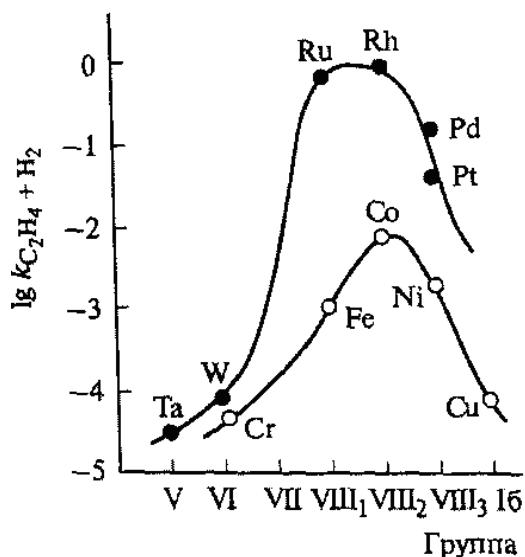
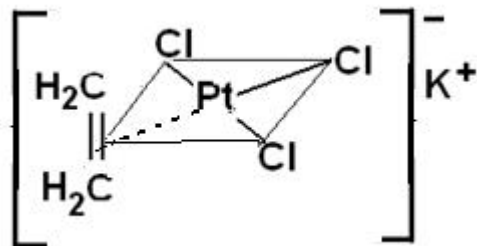


Рис. 5.6. Каталитическая активность переходных металлов в гидрировании этилена.

(Кривая Бика)

Активация молекулы этилена на переходном металле позволяет уменьшить прочность связи $C=C$. Аналогичная активация двойной связи в этилене происходит и при образовании π -комплекса с платиной в соли Цейзе

$\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]\text{H}_2\text{O}$ – органическом соединении платины. Эта соль была открыта датским аптекарем В. Цейзе в 1827 г. В анионе этой соли атом платины имеет плоско-квадратное окружение, в котором π -координированная молекула этилена занимает одно координационное место:



Сравнение длин связей С-С в этане ($1,540 \text{ \AA}$), этилене ($1,357 \text{ \AA}$) и этилене, координированном на платине в соли Цейзе ($1,375 \text{ \AA}$), свидетельствует, что координация вызывает растяжение связи в этилене, следовательно, активирует её.

Тема 6 . Структурные и энергетические факторы в катализе

Гипотезы о тонкой структуре активных центров. Структурные факторы в катализе. Структурный фактор мультиплетной теории катализа .А.А.Баландина (1929 г.). Постулаты мультиплетной теории. Геометрическое соответствие между фрагментами кристаллической решётки и структурой реагента. Предсказания каталитической активности. Кривая Бика. Недостаточность структурного соответствия.

Энергетический фактор. Необходимость «средней» энергии связи между реагентом и активным центром («вулканообразные кривые»). Экспериментальные подтверждения и противоречия.

Современные представления о структурно-чувствительных и структурно-нечувствительных реакциях. Возможность протекания каталитических реакций одновременно по нескольким каналам. Влияние внешних факторов на вклад отдельных каналов

Структурные факторы в гетерогенном катализе

Ранее мы рассмотрели зависимость каталитической активности переходного металла в гидрировании этилена от его положения в периодической системе, т.е. фактически от межатомного расстояния в кристаллической решетке (см. рис. 5.6), а также связь скорости разложения муравьиной кислоты на различных металлах с энергией образования соответствующих формиатов (см. рис. 5.5). Однако никаких объяснений этим фактам не было дано.

В настоящее время нет общей теории гетерогенного катализа. Да и, как стало ясно, ее создание вряд ли возможно. Но среди предложенных теорий есть одна, позволяющая на полуколичественном уровне проводить оценку каталитических эффектов и даже предсказывать их для реакций гидро- и де-гидрогенизации углеводородов. Это – мультиплетная теория катализа.

Ни одна из идей, высказанных в каталитической химии, не была встречена с таким энтузиазмом и ни одна из них не вызвала столь яростные дискуссии, как идея А.А. Баландина о необходимости структурного соответствия между молекулами реагирующих веществ и структурой активных центров.

Представьте себе 1920-е годы: только что появились рентгеновские методы исследования молекулярной структуры соединений (длины связей и углы между ними), совсем недавно были измерены межатомные расстояния и параметры кристаллических решёток металлов, ещё не стали классическими эксперименты Тейлора, доказывающие существование активных центров. А молодой сотрудник Московского университета А.А. Баландин (1928 г.) выдвигает гипотезу о детальной структуре активных центров металлических катализаторов.

В соответствии с этой гипотезой, получившей впоследствии название «*мультиплетная теория катализа*», активные центры гетерогенных катализаторов имеют сложную структуру. Катализатор будет активен в том случае, когда геометрические параметры активного центра «удобны» для хемосорбции реагента, т.е. когда имеется структурное соответствие между активным центром и молекулой реагента.

В течение нескольких лет были сформулированы основные положения мультиплетной теории катализа и, прежде всего, *принцип структурного соответствия*, суть которого сводится к следующим постулатам.

1. Активные центры представляют собой фрагменты кристаллических решёток и состоят из нескольких атомов, как правило, двоек, троек и шестёрок (мультиплетов).
2. Если два атома реагента хемосорбируются на одном атоме, входящем в состав активного центра, то между ними возникает химическая связь; если на двух атомах — то имеющаяся между ними связь разрывается. (рис.6.1).
3. При гидрировании двойной связи **C=C** олефин хемосорбируется на двух атомах металла. При этом наиболее активными для катализа гидро-дегидрирования углерод-углеродной связи будут металлы, для которых угол **MCC** в образующемся комплексе будет близок к тетраэдрическому, т.е. к 109° (рис. 6.2).

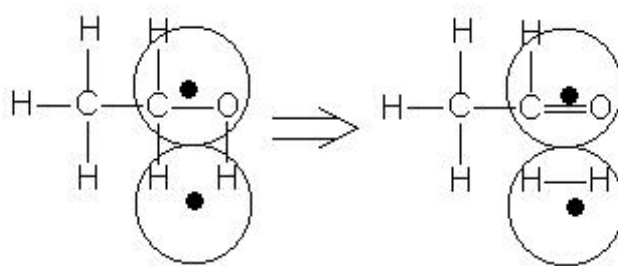


Рис. 6.1. Хемосорбция молекулы этилового спирта на двух-атомном **АЦ** (дублете), приводящая к перераспределению связей.

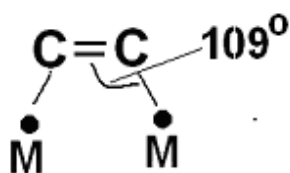


Рис.6.2. Сохранение длин связей и валентных углов при образовании мультиплетного комплекса

На основе этих постулатов впервые в истории катализа возникла возможность предсказывать наличие или отсутствие активности у различных металлов. Действительно (см. рис.6.2), если принять, что расстояние **С–С** в активированном комплексе есть среднее между длинами одинарной (0,154 нм) и двойной (0,134 нм) связей, угол **МСС** равен 109° , а длина связи **С–М** равна длине связи **С–Н** в алкане, можно найти межатомные расстояния **М–М** (как основание трапеции **МССМ**), которые должны быть оптимальны для катализа гидро- и дегидрирования углерод-углеродной связи. Межатомные расстояния **М–М** для металлов изменяются в широких пределах – от 0,23 нм для бериллия до 0,53 нм для цезия. Расчёт по рис. 6.2 показывает, что высокая каталитическая активность в рассматриваемом процессе должна быть у металлов с межатомным расстоянием от 0,25 до 0,28 нм.

Далее А.А. Баландин постулировал, что реакция



происходит на «секстете» атомов (рис.6.3), при этом углеводородный цикл хемосорбируется плоско.

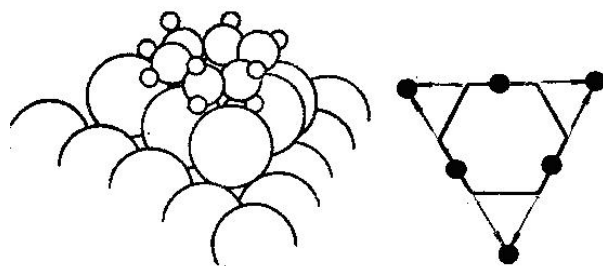


Рис. 6.3. Схема расположения молекулы циклогексана при дегидрировании на секстете

Соответствующие секстеты имеются на гранях двух типов кристаллических решёток – кубической гранецентрированной (А-1) и гексагональной (А-3) (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Металлы, на гранях которых имеются секстеты атомов, и межатомные расстояния в них (нм)

Кубическая гранецентрированная решетка (А-1).		Гексагональная решетка (А-3).	
Pt	0,277	Re	0,247; 0,276
Pd	0,275	Tc	0,270; 0,274
Ir	0,271	Os	0,267; 0,274
Rh	0,269	Zn	0,266; 0,291
Cu	0,255	Ru	0,265; 0,270
Co	0,251		
Ni	0,249		

Таблица 6.2. Предсказание каталитической активности металлов в гидрировании кратных связей на основании структурного фактора мультиплетной теории катализа

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Таким образом, круг каталитически активных металлов ещё более сузился. В табл. 6.2 выделены металлы, имеющие «удобные» межатомные расстояния. Тем не менее, металлы, имеющие кубическую объемно-центрированную решётку (Fe, Cr, Mo и др.), проявляют активность в реакции дегидрирования циклогексана. Этот факт А.А. Баландин объяснил тем, что на таких металлах реализуется не плоскостная, а рёберная ориентация углеводородного цикла (рис. 6.4).

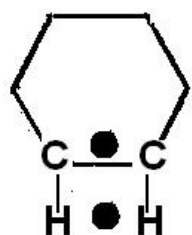
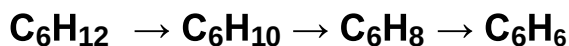


Рис. 6.4. Реберная ориентация циклогексана на дублете

При дегидрировании углеводородный цикл перекачивается по активному центру, как колесо. Таким образом, циклогексан дегидрируется на дублете атомов последовательно в три стадии:



В соответствии с представлениями мультиплетной теории реакция дегидрирования циклогексана на металлах, имеющих гексагональную и кубическую гранецентрированную решётку, должна происходить в одну стадию с низкой энергией активации, а на металлах с объёмно-центрированной кубической решёткой – постадийно и с существенно более высокой энергией активации. Эти предсказания оправдались. В частности, на платине (ГЦК решетка) циклогексан дегидрируется селективно с энергией активации порядка 20 ккал/моль, тогда как на железе (ОЦК решетка) в продуктах реакции обнаруживаются заметные количества циклогексена, а энергия активации оказывается значительно выше (до 50 ккал/моль).

Таким образом, впервые в истории изучения катализа появились теоретические представления, хотя и базирующиеся только на геометрических ха-

рактических катализаторов, но позволяющие предсказывать каталитическую активность металлов. Это вызвало огромный интерес химиков всего мира и породило острые дискуссии. В пользу теории свидетельствовали многие факты: сбылись предсказания о высокой активности металлов, которые ранее не были изучены (иридий, осмий, рутений, рений); тонкие эксперименты с монокристаллами показали, что в реакции дегидрирования циклогексана грань $\{111\}$ в 103 раз активнее грани $\{100\}$ (на которой нет секстетов); английским физико-химиком Биком была получена экспериментальная зависимость каталитической активности металлов в гидрировании олефинов от межатомного расстояния, которое определяется положением металла в периодической таблице (см. рис. 5.6), полностью соответствующая мультиплетной теории; в реакции дегидроциклизации *n*-алканов оказались активны предсказанные теорией металлы.

Однако, другие эксперименты, постановка которых была стимулирована мультиплетной теорией, противоречили принципу структурного соответствия. Так, в соответствии с теорией, аморфные металлы не должны обладать существенной каталитической активностью, тогда как в реальности это не так. Аморфные металлы могут проявлять каталитическую активность в рассмотренных выше реакциях, ведь всегда на поверхности аморфных частиц могут найтись совокупности атомов с нужным расстоянием.

Профессор МГУ О.М.Полторак с сотр. приготовили набор нанесенных платиновых катализаторов, в которых размер частиц изменялся от 0,6 до 5,0 нм. Концентрация секстетов на поверхности частиц платины колебалась от нуля в случае малых частиц до весьма высокой у более крупных кристалликов. Однако это никак не сказалось на величине удельной каталитической активности в модельных реакциях гидрирования ненасыщенных соединений.

К тому же оказалось, что металлоподобные гидриды титана, циркония, хрома не имеют подходящих межатомных расстояний, однако их активность в гидрировании достаточно высока.

Австралийский профессор Джек Гарнет (1968 г.) обнаружил, что удельные скорости дейтериеводородного обмена в бензоле одинаковы для гетерогенного платинового катализатора и гомогенного комплекса платины, который заведомо не мог образовать секстеты.

Были и чисто теоретические возражения против принципа структурного соответствия. Так, упомянутая выше кривая Бика (рис. 5.6) не может быть однозначно интерпретирована: помимо межатомных расстояний меняются и все остальные параметры – прочность решётки, теплота адсорбции, строение внешней электронной оболочки и т.д.

Важное теоретическое возражение состояло и в том, что первоначально предложенные А.А. Баландиным мультиплетные комплексы для прямой и обратной реакции различаются, например, для случая реакций гидрирования и дегидрирования они представлены на рис.6.5.

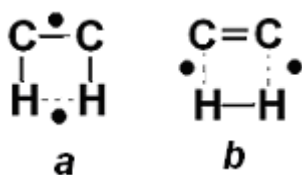


Рис.6.5. Мультиплетные комплексы для реакций дегидрирования(*a*) и гидрирования (*b*)

Дублеты для прямой и обратной реакций оказываются разными, а это противоречит принципу микрообратимости (т.е. детального равновесия), в соответствии с которым прямая и обратная реакции проходят через одни и те же переходные состояния (рис. 6.6).

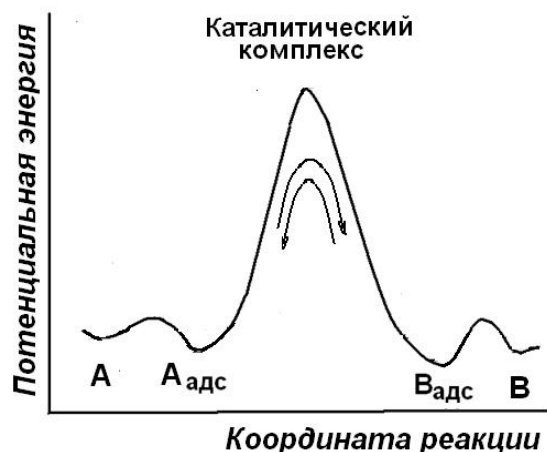


Рис. 6.6. Иллюстрация принципа микрообратимости

Заметим, что автор мультиплетной теории в ответ на это замечание был вынужден ввести новый тип активных центров – квадруплет (рис. 6.7). При этом два атома (черные) ведут реакцию дегидрирования, а два других (серые) – гидрирование

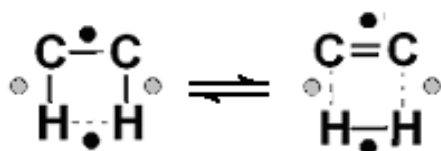


Рис. 6.7. Квадруплет, на котором идет обратимое гидрирование – дегидрирование олефина

Однако применение такого подхода к секстетным реакциям автоматически приводит к необходимости постулировать 12-атомный активный центр, что вряд ли реально.

Можно долго продолжать перечень экспериментов, как подтверждающих принцип структурного соответствия, так и ставящих его под сомнение. Спрашивается, а как обстоит дело в действительности?

Экспериментальное выявление детального механизма гетерогенно-каталитических реакций – дело весьма трудное и требует наличия обширного арсенала физических методов исследования. Заметим, что даже в наши дни, когда появилась возможность использовать довольно широкий набор информативных инструментальных методов, точно установлены механизмы только единичных реакций (например, синтез аммиака на железном катализаторе, Герхард Эртль, Нобелевская премия 2007 г.). В середине XX столетия таких методов не было, и предлагаемые учёными механизмы были гипотетическими. Химикам ещё только предстоит экспериментально выяснить детальные механизмы ряда гетерогенно-каталитических реакций.

С другой стороны, сегодня достаточно ясно, что одна и та же реакция на одном и том же катализаторе может протекать одновременно по нескольким механизмам (каналам). Вклад каждого канала зависит от условий (температура, давление, наличие и природа растворителя, примеси и т.д.) и при их из-

менении может меняться. Многообразие механизмов подтверждается, например, тем, что монооксид углерода – важное многотоннажное сырьё – хемосорбируется на металлах (Fe, Co), по крайней мере, четырьмя способами, которые были зафиксированы экспериментально с помощью ИК-спектроскопии (рис. 6.8.).

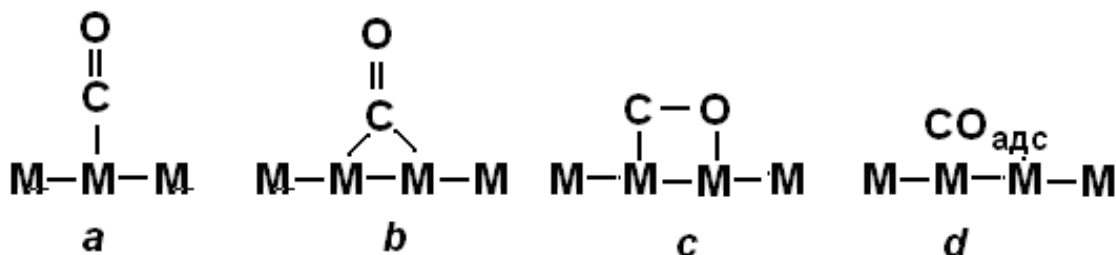


Рис. 6.8. Формы адсорбированного оксида углерода:
a – линейная, **b** – мостиковая, **c** – диссоциативная, **d** – молекулярная.

Таким образом, подводя итог вопросу о принципе структурного соответствия, следует резюмировать, что в случае сложных катализаторов, прежде всего ферментов, геометрическое соответствие часто необходимо (принцип «ключ-замок»). Для металлокомплексных катализаторов структурные ограничения связаны со стерическими затруднениями, которые возникают в случае использования объёмистых, в частности хиральных, лигандов. Для относительно простых катализаторов (металлы, оксиды) структурное соответствие по Баландину не является обязательным, хотя учитывающий его механизм, несомненно, является одним из возможных каналов реакции.

В последние десятилетия каталитики, понимая, что представления мультиплетной теории – лишь правдоподобная гипотеза, стали использовать сугубо экспериментальный подход. Суть его проста: если по мере уменьшения размера частиц (повышения дисперсности) катализатора его удельная активность остается неизменной, то это означает, что активные центры имеют очень простую структуру, возможно, они одноатомные. Если же при некото-

рой степени измельчения происходит резкое падение удельной активности, то значит активные центры достаточно сложные, они разрушаются при измельчении частиц катализатора. Реакции, в которых удельная активность не зависит от размера кристаллитов, называются структурно-нечувствительные или "незатрудненные". Напротив, структурно-чувствительные или "затрудненные" реакции – это процессы, в которых удельная каталитическая активность зависит от размера частиц.

В этой области выполнено значительное число экспериментальных работ, в которых показано, что одна и та же реакция на разных катализаторах протекает на различных центрах. Наоборот, один и тот же катализатор в разных реакциях использует различные активные центры. Вот несколько примеров для палладия. Структурно-чувствительные реакции: глубокое окисление, гидрирование ацетиленов и диенов, гидродехлорирование хлорбензола; структурно-нечувствительные реакции: гидрогенолиз алканов. Важно, что при переходе от палладиевых катализаторов, например, к платиновым закономерности могут быть другими. Синтез аммиака на железном катализаторе, как уже было сказано ранее (рис. 5.1 и 5.2), – структурно-чувствительная реакция.

Таким образом, можно заключить, что гетерогенный катализ, как и катализ в целом, сложное многофакторное явление. Попытки описать его с какой-либо одной стороны, чтобы сформулировать способную к предсказаниям теорию каталитического действия, бесплодны.

Энергетические факторы в катализе

Несмотря на то, что в большинстве случаев структурный принцип мультиплетной теории объяснял каталитическую активность переходных металлов, иногда он не работал. Как уже было отмечено ранее, металлическая медь (межатомное расстояние 0,256 нм), имеющая ГЦК решетку, по своим параметрам попадает в квадрат Баландина, однако в гидрировании она ока-

залась неактивной. Следовательно, геометрически правильное расположение атомов, которое имеется на кристаллических гранях, является только необходимым, но еще недостаточным условием успешного осуществления каталитического акта. И в 1930-х г.г. А.А. Баландин сформулировал второй принцип мультиплетной теории – *принцип энергетического соответствия*, который учитывает энергию взаимодействия реагентов с катализатором.

На качественном уровне этот принцип понятен: если катализатор будет сильно взаимодействовать с реагентом, то между ними возникнет прочная химическая связь и катализатор выйдет из строя, как говорят каталитики «отравится». Если реагент будет взаимодействовать с катализатором слабо – на уровне энергии водородной связи, – не произойдет активации реагента (например, см. рис 5.5). Кристаллы меди и/или золота практически не взаимодействуют с олефинами и, следовательно, не катализируют их превращения. Значит, чтобы катализатор был активен, необходима некая средняя по величине энергия взаимодействия между реагентом и катализатором. И, если мы хотим предсказать активность того или иного катализатора, мы должны уметь рассчитывать энергию связи активного центра с молекулой реагента.

Мультиплетная теория предлагает следующий метод оценки этой энергии. Химическое превращение **AB + CD** в **AC + BD** можно представить через мультиплетные комплексы следующим образом (рис.6.9):

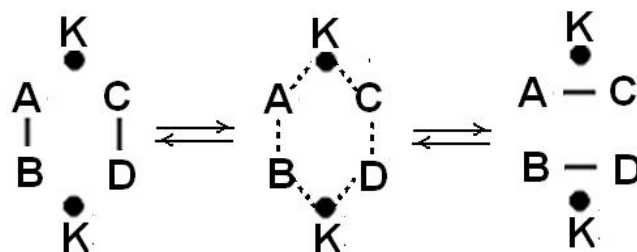


Рис. 6.9. Схема реакции через образование мультиплетного комплекса.

Активированный мультиплетный комплекс можно записать как **[AKBKCKDK]**. Энергия его образования будет характеризовать адсорбцион-

ный потенциал катализатора q , компенсирующий разницу в энергии разрыва и образования связей в субстрате и в мультиплетном комплексе (рис.6.10).

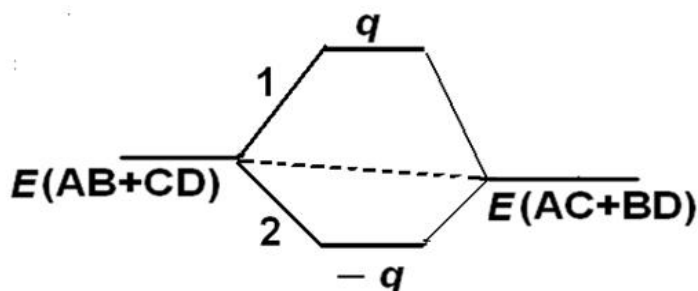


Рис. 6.10. К определению адсорбционного потенциала гетерогенного катализатора.

Когда адсорбционный потенциал q отрицательный, происходит легкое образование комплекса, но при этом продукты выделяются трудно. Когда же величина q положительна, связывание слабое и комплекс образуется трудно. Из принципа энергетического соответствия следует, что как слишком слабое, так и слишком сильное связывание реагирующих атомов с катализатором неэффективно для катализа. Слабое взаимодействие не обеспечит ослабление исходных связей **A—B** и **C—D**. В катализе ищут компромисс — хорошая активация при плохой сорбции или плохая активация при сильной сорбции.

Сравним адсорбционные потенциалы двух катализаторов: в первом (несмешанном) катализаторе активные центры образованы атомами одного сорта, а во втором (смешанном) — атомами разного сорта. На этих катализаторах мультиплетные комплексы будут следующего вида (рис. 6.11):

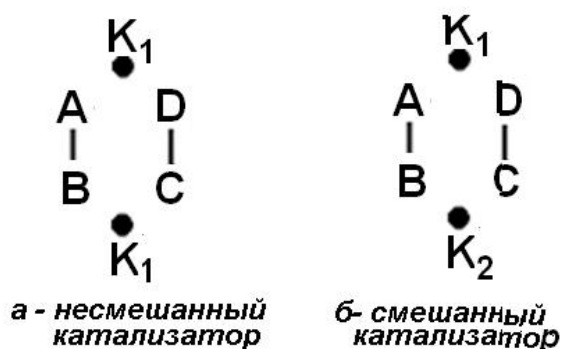


Рис 6.11. К расчету адсорбционного потенциала q .

Предположим, что теплоты образования связей атомов **В** и **С** с атомами **К_і** в активных центрах будут находиться в следующих соотношениях:

$$Q_{ВК(2)} > Q_{ВК(1)} \text{ и } Q_{СК(2)} > Q_{СК(1)}$$

Тогда адсорбционные потенциалы этих катализаторов можно записать, как:

$$q_1 = Q_{АК(1)} + Q_{ВК(1)} + Q_{СК(1)} + Q_{ДК(1)}$$

$$q_2 = Q_{АК(1)} + Q_{ВК(2)} + Q_{СК(2)} + Q_{ДК(1)}$$

$$\text{и } q_2 > q_1$$

Как было сказано выше, должно быть соответствие по энергии между активным центром и субстратом. Как можно это использовать?

А.А. Баландин обозначил энергии связей в реагентах $E(AB+CD) = E_p$, а в продуктах $E(AD+BC) = E_n$ и показал, что можно определить адсорбционный потенциал оптимального катализатора (рис. 6.12). На рисунке введены следующие обозначения: линия E_p – энергия образования мультиплетного комплекса, линия E_n – энергия превращения мультиплетного комплекса с образованием продуктов и регенерацией катализатора.

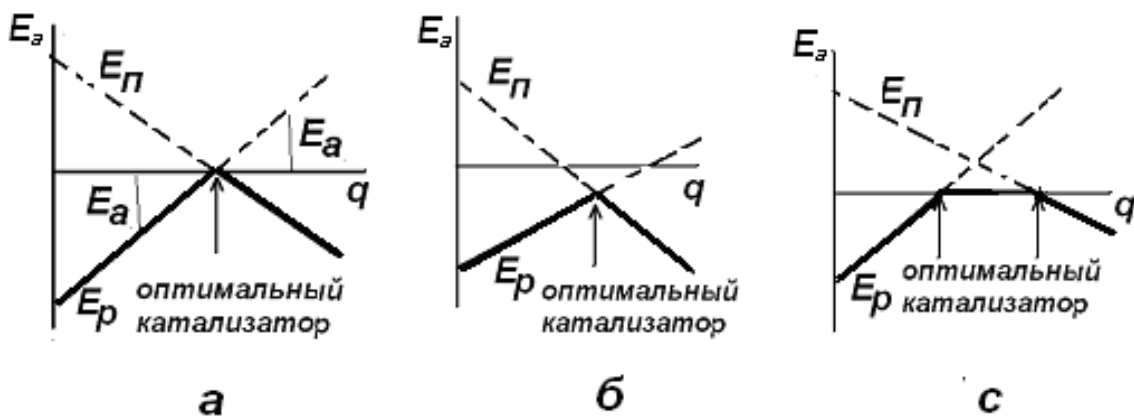


Рис. 6.12. Изменение энергии активации (E) в зависимости от величины адсорбционного потенциала (q): **а** – термонеutralная реакция, **б** – эндотермическая реакция, **в** – экзотермическая реакция (вулканообразные кривые по А.А. Баландину; жирной ломаной линией обозначен путь реакции).

Как следует из рис. 6.12, изменение энергии активации E_a в зависимости от величины адсорбционного потенциала q описывается кривыми с максимумами, соответствующими теплоте образования промежуточных соединений, равной половине теплового эффекта реакции.

Таким образом, принцип энергетического соответствия позволяет привлечь термодинамические характеристики к подбору катализаторов. Он может быть распространен (как некоторое приближение) и на другие типы каталитических реакций. Для применения этого принципа необходимо знать, хотя бы в общих чертах, состав и структуру активного комплекса и энергии связей реагирующих атомов в молекуле и с атомами катализатора.

Можно было бы думать, что по мере развития вычислительной техники возникнет реальная возможность рассчитывать энергии связи между катализатором и субстратом. Для некоторых наиболее простых случаев это делается уже сегодня*. Методы квантовой химии позволяют оценивать величину этой энергии, но мощности современных компьютеров не хватает для расчёта реальных гетерогенных катализаторов. Напомним также о необходимости знания строения активных центров для продуктивности квантово-химических расчетов.

Следует подчеркнуть, что принцип энергетического соответствия представляет собой наиболее важную часть мультиплетной теории катализа. Этот принцип не будучи всеобъемлющим, тем не менее имеет более общее значение, чем принцип структурного соответствия. Более того, сегодня он кажется совершенно очевидным и многие химики удивляются, узнав, что относительно недавно его надо было внедрять в сознание специалистов.

*Создание высокопроизводительной автоматической аппаратуры для первичного скрининга гетерогенных катализаторов привело к тому, что руководители исследовательских подразделений многих ведущих химических компаний предпочитают использовать для подбора катализаторов эту технику, а не теоретические расчёты и исследования, направленные на разработку теории катализа.

Тема 7. Носители гетерогенных катализаторов

Носители гетерогенных катализаторов. Критерии подбора носителей. Необходимость теплопроводности носителя для экзо- и эндотермических реакций. Два способа увеличения удельной поверхности: диспергирование и порообразование. Ограничения, связанные с избыточным измельчением и слишком узкими порами. Оптимальная пористая структура носителя. Транспортные поры. Механическая прочность гранул. Экономические требования к носителю. Примеры носителей.

Блочные носители. Металлические носители.

Носители гетерогенных катализаторов

Французский ученый Поль Сабатье, о котором упоминалось выше, показал, что металлические катализаторы в мелкодисперсном состоянии проявляют высокую активность. Для повышения устойчивости мелкодисперсных металлов он первым начал использовать так называемые **носители** катализаторов («подложку»). В 1912 г. П. Сабатье была присуждена Нобелевская премия по химии «за предложенный им метод гидрогенизации органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов», который резко стимулировал развитие органической химии», включая открытие так называемой реакции Сабатье; премию поделил с ним Виктор Гриньяр.

В настоящее время в промышленности **«металл /носитель»** – самый распространенный тип катализаторов

Что происходит при использовании носителей?

Использование носителей для закрепления активной фазы позволяет

- **увеличить дисперсность** активной фазы (чаще всего – металла), что повышает степень использования последней.
- **стабилизировать малые частицы**, т.е. предотвратить спекание их.
- **экономить** активное вещество.

Дисперсность **D** (по IUPAC) – это доступность атомов твердого тела, выраженная в процентах. Она определяется как отношение числа поверх-

ностных атомов металла в единице массы катализатора (M^*) к общему числу атомов металла в единице массы катализатора (M), т.е. $D = M^*/M$.

Так, например, в ненанесенных **Pt** катализаторах при размере частиц металла 1 мкм D равна 0,001. В нанесенных катализаторах (октаэдрические наночастицы **Pt**) при размере частиц 1,4 нм $D = 0.78$, а при размере 5,0 нм $D = 0,30$.

Требования к носителям

Требования, предъявляемые к веществам, используемым в качестве носителей активной фазы:

- химическая инертность;
- механическая прочность (устойчивость к гидродинамическим нагрузкам, к истиранию);
- стабильность в условиях реакции (он должен выдерживать перегревы до 100 °C);
- удельная поверхность – обычно желательна большая, но не всегда (гидрирование ацетилена, окисление этилена в этиленоксид);
- пористость, определяемая средним размером пор и распределением объемов пор по радиусам;
- высокая теплопроводность (во избежание локальных перегревов катализатора и для обеспечения быстрого подвода или отвода тепла для экзо- и эндотермических реакций);
- доступность и дешевизна.

Некоторые сведения о наиболее используемых носителях приведены в табл.7.1. В качестве носителей используют также аморфные алюмосиликаты $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$, соли (например, **BaSO₄**), полимеры, природные глины, цементы и пр. Могут использоваться и *металлические носители*. Следует помнить, что носители могут оказывать влияние на каталитические свойства нанесенного катализатора (например, в катализаторе **Pt/Al₂O₃**) и поэтому

(особенно для промышленных катализаторов), выбор носителя имеет большое значение.

Таблица 7.1. Носители гетерогенных катализаторов и некоторые характеристики их

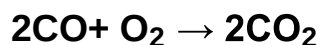
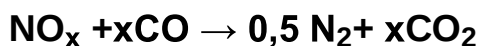
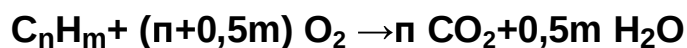
Носитель	Поверхность, м ² /г	Примечания
Активный уголь (C)	до 1200	
Оксид алюминия (Al₂O₃)	10 – 400	небольшая кислотность (дегидратация спиртов)
Цеолиты – кристаллические алюмосиликаты (Al₂O₃- SiO₂)	развитая пористая структура и поры молекулярного размера (5-8 Å).	возможна сильная кислотность
Оксид кремния (SiO₂) (силикагель – гель кремниевой кислоты, кварц, горный хрусталь)	100 – 700	более инертен, но менее прочен, чем Al₂O₃
Оксид титана (TiO₂)	40-100	
Оксид циркония (ZrO₂)	50	
Оксид магния (MgO)	50	основные свойства, механически непрочен

Катализаторы для нейтрализации выхлопных газов

Несколько слов о *современных катализаторах (дожигателях), используемых для нейтрализации выхлопных газов* (из которых нужно удалить **CO** – окислением, **NO_x** – разложением, несгоревшее топливо – дожиганием), поскольку требования к носителям катализатора в этом случае повышены. Известно множество катализаторов, которые могут быть использованы для

этих целей – **Cu, Cr, Ni, Pd, Rh**. Но самой стойкой к воздействию сернистых соединений, которые образуются при сгорании содержащихся в бензине соединений серы, оказалась **Pt**. В дожигателе используют трехкомпонентный катализатор, в котором **Pt** и **Pd** обеспечивают окисление **CO** и негоревших углеводородов – **C_nH_m**, а родий "борется" с оксидами азота (**NO_x**). Катализатор дорогой, на его долю приходится до 60% себестоимости устройства.

Химические реакции, идущие в дожигателе:



Как правило, носителем в катализаторе служит керамика, обеспечивающая его механическую прочность. Нейтрализатор устанавливается в систему выпуска до глушителя или вместо него. В корпусе из нержавеющей стали располагается блок носителя с многочисленными продольными каналами – порами, на стенки которых нанесена специальная подложка толщиной 20-60 мкм с развитым микрорельефом (шероховатая). Это позволяет максимально увеличить эффективную площадь контакта каталитического покрытия с выхлопными газами – до величин около 20 тыс. м², причем вес благородных металлов, нанесенных на подложку на этой огромной площади, составляет всего 2-3 г. Керамика сделана достаточно огнеупорной – выдерживает температуру до 800-850 °С. Но все равно при неисправности системы питания и длительной работе на переобогащенной рабочей смеси монолит может не выдержать и оплавиться – и тогда каталитический нейтрализатор выйдет из строя.

Впрочем, все шире в качестве носителей каталитического слоя используют металл. Так, например, в качестве металлического носителя берут алюминиевую фольгу, окисляют ее и получают пленку оксида на металле; затем

наносят катализатор, сворачивают в рулон и помещают в глушитель. Это позволяет увеличить площадь рабочей поверхности, получить меньшее противодавление, ускорить разогрев каталитического нейтрализатора до рабочей температуры.

В дожигателях *Metalit* носителем являются тончайшие металлические соты из тонкостенного (толщиной всего 0,04 мм, а не 0,15 мм, как у керамики) листа хромоалюминиевой стали, легированной иттрием для лучшей адгезии каталитического слоя. Это позволяет

- увеличить площадь рабочей поверхности,
- получить меньшее противодавление,
- ускорить разогрев катализатора до рабочей температуры,
- расширить температурный диапазон до 1000-1050 °С.

Способы увеличения удельной поверхности

Как можно добиться *высокой величины удельной площади* поверхности? Есть два способа: *диспергирование и порообразование*.

Диспергирование - это механическое измельчение твердого тела, но не до пыли. Рассмотрим, как изменяется удельная поверхность при последовательном дроблении твердого тела. Для простоты расчета возьмем кубик вещества размером 1 см. Будем его дробить на кубики меньшего размера (рис. 7.1)

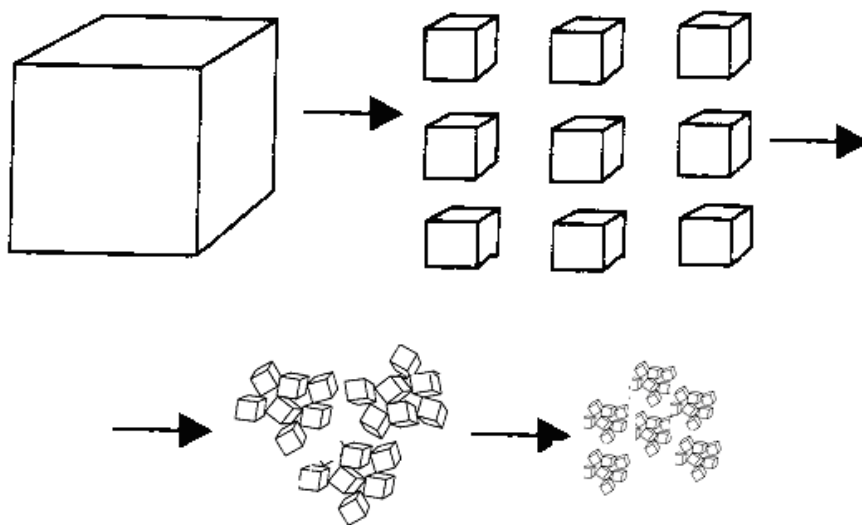


Рис. 7.1. Диспергирование твердого тела.

Посмотрим, что будет с общей поверхностью вещества (табл. 7.2).

Таблица 7.2. Рост величины удельной поверхности при дроблении

№ п/п	Размер, см	Число частиц	Поверхность, см ²
1	1	1	6
2	10 ⁻¹ (1 мм)	1000	60
3	10 ⁻⁴ (1 мкм)	10 ¹²	6·10 ⁴

Отметим, что вместо дробления в случае металлических носителей можно использовать «прокат». Тот же самый кубик можно раскатать в фольгу толщиной 1 мм (рис.7.2), но тогда поверхность полученной фольги (с учетом 2-х сторон и торцов) будет всего 22,2 см².



Рис. 7.2. Изменение площади поверхности образца при «прокате».

Порообразование - это создание системы каналов в массивном носителе, например в катализаторах нейтрализации выхлопных газов (рис. 7.3).

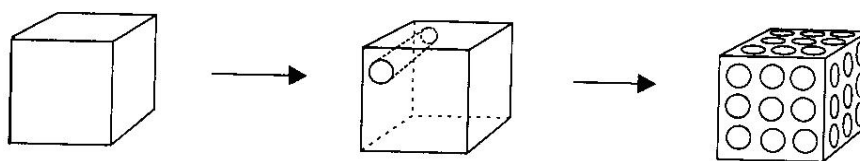
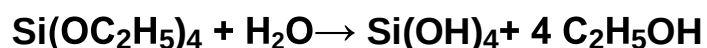


Рис.7.3. Порообразование для увеличения площади поверхности.

Образование внутренних пор происходит при коагуляции частиц в процессе приготовления носителя, например, при щелочном гидролизе:



Далее проводят сушку (дегидратацию) и гранулирование. Полученный носитель имеет глобулярную структуру

Аналогично получают оксид алюминия из $\text{Al}(i\text{-PrO})_3$ или оксид титана из TiCl_4 . Это золь-гель синтез. Может быть применен и темплатный синтез (о нем подробнее далее).

Таким способом можно получать носители с удельной поверхностью 300-500 $\text{м}^2/\text{г}$ и даже больше (до 1000 $\text{м}^2/\text{г}$). В материале возникают поры разного размера: микро- ($d < 2 \text{ нм}$), мезо- ($2 < d < 30 \text{ нм}$) и макро- ($d > 30 \text{ нм}$).

Зависит ли удельная поверхность от пористой структуры и какова оптимальная пористая структура?

Опыт работы с гетерогенными катализаторами позволяет сделать следующие заключения:

- более узкие поры приводят к увеличению величины поверхности.
- если размеры пор соизмеримы с размером молекул, могут возникнуть диффузионные осложнения
- развитая система пор ведет к понижению механической прочности гранул носителя.

Следовательно, удельная поверхность и пористая структура носителя должны быть оптимальными.

В промышленности преимущественно используются гетерогенные каталитические процессы с твёрдыми катализаторами в виде пористых зёрен с развитой внутренней поверхностью. Каталитические свойства твёрдых катализаторов зависят, кроме состава и строения, от величины их внутренней поверхности и пористой структуры. Необходимыми этапами каталитических процессов на твёрдых катализаторах являются перенос реагирующих веществ, продуктов и тепла между потоком реакционной смеси и наружной поверхностью зёрен катализатора (внешний перенос) и перенос веществ и тепла внутри пористых зёрен катализатора (внутренний перенос). Чаще всего на

работу промышленного катализатора оказывает влияние именно внутренний диффузионный перенос веществ. При недостаточной его скорости степень использования (к.п.д.) катализатора уменьшается и общая интенсивность процесса падает. Кроме того, это может приводить к уменьшению выхода неустойчивых промежуточных продуктов, способных к дальнейшим превращениям на поверхности катализатора, которые во многих случаях являются целевыми (например, в процессах неполного окисления углеводородов). Скорость диффузионного переноса внутри зёрен катализатора определяется его пористой структурой. Если реагирующие вещества находятся в газовой фазе, то для медленных реакций целесообразно применять катализатор с максимально развитой внутренней поверхностью и с порами диаметром около $1 \cdot 10^{-7}$ м, обеспечивающими необходимую скорость встречной диффузии молекул реагирующих веществ и продуктов. Для реакций, протекающих со средней скоростью (2-10 кМоль/ч на 1 м^3 катализатора), оптимальный диаметр пор при однороднопористой структуре соответствует длине свободного пробега молекул. При атмосферном давлении он составляет около $1 \cdot 10^{-7}$ м и по мере повышения давления уменьшается. Во многих случаях наиболее благоприятной оказывается разветвлённая разнороднопористая структура зёрен, когда к крупным *транспортным* порам прилегают мелкие поры, создающие большую внутреннюю поверхность. При атмосферном давлении переход от зёрен с однороднопористой структурой к зёрнам с разветвлённой разнороднопористой структурой позволяет повысить активность единицы объёма катализатора в 3-10 раз.

Развитие представлений о влиянии пористой структуры на активность и избирательность катализатора, разработка методов исследования удельной каталитической активности и пористой структуры и применение вычислительных машин для математического моделирования сложных процессов создало, как казалось в 50-70-е годы XX в, предпосылки для перехода от эмпи-

рических к научно обоснованным методам разработки промышленных катализаторов.

Распределение пор по размеру в образце определяют экспериментально (рис.7.4). Это распределение может быть очень широкое, что для катализа может быть неблагоприятно.

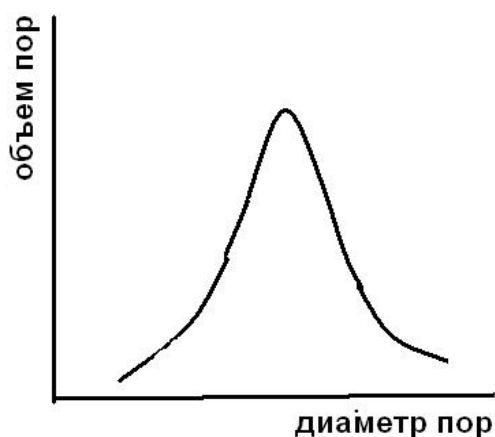


Рис. 7.4. Распределение объема пор по размерам (структурная кривая)

Часто наиболее благоприятной оказывается разветвлённая разнороднопористая структура зёрен, когда к крупным **транспортным** порам прилегают мелкие поры, создающие большую внутреннюю поверхность. Активность катализатора при этом повышается в 3-10 раз.

В связи с рассмотренным выше влиянием дисперсности активной фазы нанесенного катализатора, проведем несколько расчетов.

Задача 1.

Определить, каким должен быть размер частиц металла ***R***, чтобы его поверхность была $200 \text{ м}^2/\text{г}$?

Пусть масса металла ***m*** = 1 г, условная плотность ***ρ*** = 10 г/см^3 , а ***S*** = $200 \text{ м}^2/\text{г}$ (или $200 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г}$); частицы имеют сферическую форму.

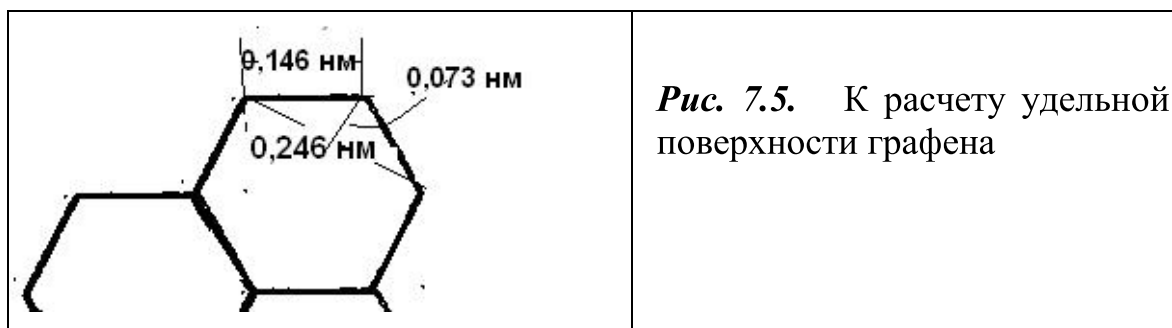
Тогда площадь поверхности одной частицы будет ***S*** = $4\pi R^2$, а ее объем ***V*** = $(4/3)\pi R^3$. Отсюда ***V/S*** = ***R/3*** или ***R*** = $3V/S$, а так как ***V*** = ***m/ρ***, то ***R*** = $3 \text{ м}/\rho S$. Следовательно, радиус частицы будет ***R*** = $3/2 \cdot 10^{-7}$

$\lambda = 1,5$ нм. С таким катализатором работать нельзя – это очень мелкая пыль!

Задача 2.

Рассчитать максимально возможную величину удельной площади поверхности углерода.

Среди всех углеродных материалов наибольшей поверхностью обладает графен (рис. 7.5):



Согласно рис. 7.5, один гексагон в структуре графена содержит 2 атома углерода. Они занимают площадь:

$$0,246 \times 0,146 + 0,246 \times 0,073 = 0,219 \times 0,246 = 0,054 \text{ нм}^2 \text{ или } 0,027 \text{ нм}^2/\text{ат}$$

В 1 г графена содержится $6 \times 10^{23} / 12 = 5 \times 10^{22}$ атомов углерода.

Следовательно, поверхность графена, доступная с одной стороны листа, равна: $0,027 \times 5 \times 10^{22} = 0,135 \times 10^{22} \text{ нм}^2/\text{г}$, т.е. 1350- $\text{м}^2/\text{г}$

Если лист графена доступен с двух сторон, то удельная поверхность будет вдвое больше, т.е. 2700 $\text{м}^2/\text{г}$.

Заметим, что в некоторых публикациях встречаются упоминания о получении углеродных материалов с величиной площади удельной поверхности 3000 $\text{м}^2/\text{г}$ и даже выше. Это, несомненно, ошибочные данные.

Тема 8. Методы приготовления катализаторов

Методы приготовления катализаторов (по типам катализаторов). Преимущества синтетических катализаторов по сравнению с ископаемым сырьём.

Относительность критерия стоимости катализатора. Норма рентабельности каталитического процесса, её зависимость от стоимости оборудования, продукта, сырья и энергозатрат, селективности и стабильности катализатора.

Синтез катализаторов как нанотехнология.

Металлы: физические и химические способы синтеза в высокодисперсном состоянии. Диспергирование металлов (плазма, лазер, магнетрон, пучки и пр.). Разложение неустойчивых прекурсоров (соли, карбонилы, металлоорганика). Металлы Ренея. Невозможность получения чистой поверхности у благородных металлов. Примеры.

Основные методы синтеза катализаторов «металл на носителе» пропитка, соосаждение, ионный обмен. Сравнение этих методов.

Методы приготовления катализаторов

Мы уже говорили, что во всем мире катализаторов производится много (см. тему 1): ежегодно на заводах всего мира производится примерно 500-800 тыс. тонн катализаторов общей стоимостью до 100 млрд. долларов США. В среднем же 15-20% всех используемых катализаторов ежегодно заменяются новыми.

Выбор катализатора для того или иного процесса определяется, в основном, технологическими и экономическими соображениями. Однократная загрузка катализатора может стоить миллионы долларов. Для оценки эффективности катализатора необходимо знать его производительность (т.е. активность), селективность, ожидаемый срок службы, стоимость и др. А ведь нужна еще и прибыль!

Средняя норма прибыли должна составлять приблизительно треть от себестоимости продукции, которая определяется затратами на сырье (40-70%), энергозатратами (30-69%), стоимостью аппаратуры и катализатора, трудоза-

тратами. Поэтому понятно, что необходимо создавать катализаторы максимально активные, селективные, стабильные и недорогие.

Однако встает вопрос, можно ли определить предельную цену катализаторов. Такой цены быть не может, поскольку все зависит от его технологических свойств. Так, если очень дорогой катализатор является активным, селективным и стабильным, т.е. может эффективно работать длительное время, то он окажется более предпочтительным, чем дешевый, но со значительно более низкими характеристиками

Катализаторы из природного минерального сырья

Многие природные минералы проявляют каталитическую активность. Это:

- оксиды – MnO_2 , Al_2O_3 и др.
- бокситы $\text{Al}_2\text{O}_3/x\text{H}_2\text{O}$
- цеолиты $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, или молекулярные сита, у которых размеры пор подходят для катализа.

Но использование природных минералов в катализе – прошлый век. Несмотря на то, что часто природные минералы проявляют каталитическую активность, многие катализаторы (даже их аналоги) специально синтезируют. Это обусловлено тем, что часто природные минералы:

- включают неконтролируемые примеси, качество и количество которых невоспроизводимо, поэтому каталитические свойства природных минералов часто не воспроизводятся;
- могут иметь примеси других фаз данного минерала (например, в анатазе может быть примесь другой полиморфной модификации TiO_2 – рутила);
- имеют невоспроизводимые структурные характеристики, у них часто нет нужной пористой структуры;

- не обладают оптимальными характеристиками – это касается прежде всего основных параметров – активности, селективности, стабильности.

Поэтому катализаторы синтезируют специально: для каждого каталитического процесса свой катализатор, обладающий оптимальным комплексом свойств. Синтез промышленных катализаторов осуществляют централизованно (в России есть несколько заводов, производящих катализаторы).

Синтез катализаторов

Существует много традиционных способов приготовления катализаторов, разрабатываются и новые. Для каждого класса катализаторов используются свои методы синтеза.

Вспомним, какие мы рассматривали типы катализаторов:

- металлические (микрогетерогенные и гетерогенные),
- оксидные (гетерогенные),
- кислотно-основные (гомогенные и гетерогенные),
- комплексы переходных металлов (гомогенные и гетерогенные),
- ферменты (гомогенные и гетерогенные).

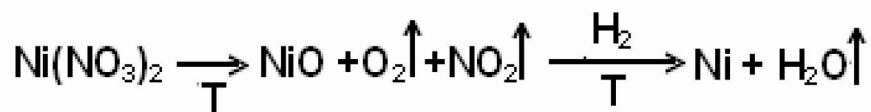
Методы приготовления металлических катализаторов

Металлические катализаторы могут быть разные – это массивные металлы, сетки, чернь, наночастицы. Так,

- окисление аммиака в нитрозные газы идет на массивном **Pt-Ir** катализаторе;
- синтез аммиака – на железном катализаторе, полученном из магнетита;
- гидрирование жиров (тристеарата глицерина) – на никелевом катализаторе.

Выбор метода восстановления металлов из их соединений зависит от природы металла.

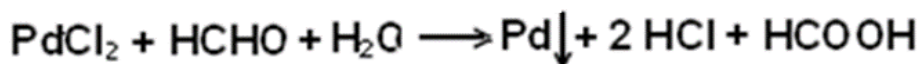
Для легко восстанавливаемых металлов много мягких видов синтеза. Их проще всего получить из легко разлагаемых солей. Например



Температура разложения ограничивается $T_{\text{Таммана}}$, которая равна $2/3 T_{\text{плавл}}$ и при которой начинается активная диффузия атомов металла.

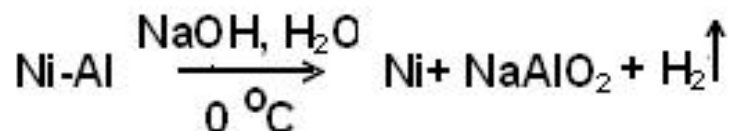
Высокодисперсное железо на носителе из оксидов так нельзя получить поскольку оно восстанавливается при температуре, превышающей $T_{\text{Таммана}}$. Порошок железа спекается и величина $S_{\text{уд}}$ получается очень маленькая, а именно $1-1,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Кроме водорода восстанавливать металлы можно и другими соединениями, такими как: **CO**, **R-CHO**, **NaBH₄**, **LiAlH₄**. Таким способом получают черни **Pt**, **Pd**:



Для всех трудно восстанавливаемых металлов нельзя получить чистую поверхность – на ней всегда есть оксиды, карбиды, нитриды.

Скелетные металлические катализаторы могут быть получены из бинарных сплавов путем выщелачивания одного из металлов. Например, очень активный **Ni–Ренея** получают следующим образом: берут сплав **Ni+Al**, т.е. сплав Ренея (**Ni** 50%, **Al** 50%, $d = 0,1-1,25 \text{ мм}$) и выщелачивают алюминий обработкой сплава раствором щелочи.



Никель получается в виде высокодисперсного черного порошка: частицы $d = 0,1-1,25 \text{ мм}$, $S_{\text{уд}}$ достигает $100 \text{ м}^2/\text{г}$, размер пор 10 нм . На поверхности никеля содержится много сорбированного водорода, поэтому катализатор

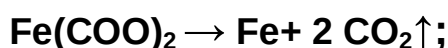
пирофорен; хранят его под слоем воды или этанола. При применении катализатора следует помнить, что полное испарение жидкости может привести к загоранию его на воздухе.

Этот катализатор применяют в гидрировании растительных масел. Регенерируется он плохо.

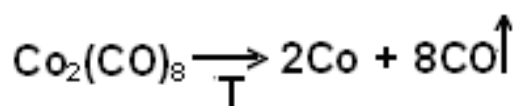
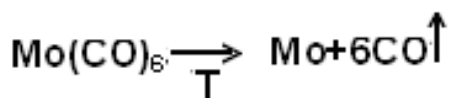
Скелетный катализатор **никель по Багу** получают – из сплава **Ni** (27%) и **Al** (73%), причем первоначально удаляют всего 10% **Al**. После выщелачивания получают катализатор, содержащий 30% **Ni** и 70% **Al**. При снижении активности этот катализатор активируют, проводя дополнительное выщелачивание.

Оксиды переходных металлов (**Cr, Mo, W, V, Ta, Ti, Zr**) восстанавливаются водородом в более жестких условиях – нужна $T > 1000^\circ\text{C}$, т.е. выше $T_{\text{Таммана}}$ и это не подходит. Поэтому используют другие пути. Например, восстановление металлов из их соединений:

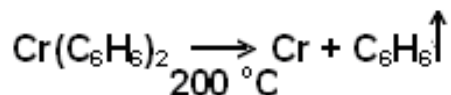
– разложение оксалата железа при нагревании



– разложение карбониллов



– а также других соединений, например π -комплекса бисбензолхрома



Для получения таких металлов используют и различные физические методы:

1. **Лазерная абляция** – в вакууме под воздействием лазерного луча, направленного на поверхность металла, происходит испарение его (к тому

же это еще и метод очистки поверхности) и образуется дисперсия металла в газе. Этим способом получают миллиграммовые количества распыленного металла.

2. *Электрический взрыв* – разрушение и распыление металла при прохождении через него импульса тока большой плотности, более 10^4 А/мм² (т.е. в результате короткого замыкания или разряда конденсатора высокой ёмкости). Получают порошок с диаметром частиц $<0,1$ мм, которые имеют сферическую форму (граммовые количества).

3. *Электроконденсация* – при возникновении вольтовой дуги между двумя электродами, частицы металла конденсируются в жидкость (граммовые количества). Получают золь металла в жидкости (граммовые количества). Если металл реагирует с жидкой фазой, то могут образоваться оксиды (в воде), карбиды (в углеводородах).

4. *Металло-паровой синтез (криосинтез)*. В вакуумированный реактор напускают пары органического соединения (**ОС**), которые конденсируются на стенках, охлаждаемых жидким азотом. Затем испаряют металл (нагревая проволоку из него электрическим током); при этом летят в основном (98%) одиночные атомы. Пары **ОС** и испаренные атомы металла соконденсируются на замороженной органической матрице в виде «шубы». Потом охлаждение снимают, замороженный золь тает, и получается жидкий золь. Растворитель удаляют при нагревании. Если металл реагирует с растворителем, могут образоваться металлоорганические соединения, например **Cr(C₆H₆)₂**. Иногда получают коллоидный раствор металла (например, в гексане). Этим методом получают граммовые количества распыленного металла. Схема процессов, происходящих в условиях металло-парового синтеза, приведена на рис. 8.1.

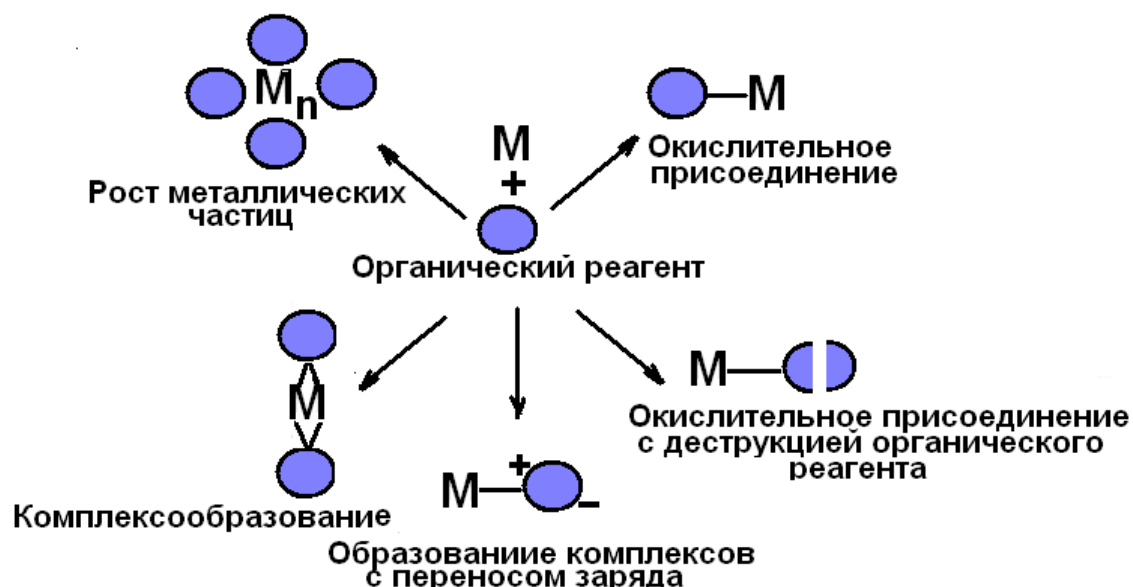


Рис. 8.1. Взаимодействие атомов металла с криоматрицей органического вещества в метало-паровом синтезе.

Методы приготовления нанесенных катализаторов

Для приготовления нанесенных катализаторов используют различные способы:

- осаждение (соосаждение)
- пропитка
- адсорбционное нанесение
- ионный обмен
- смешение
- сплавление и др.

с последующей сушкой катализатора, прокаливанием, восстановлением и активацией.

Метод пропитки (принудительная адсорбция) заключается в том, что пористый носитель пропитывают раствором легко разлагаемой соли переходного металла с последующей сушкой и прокаливанием.

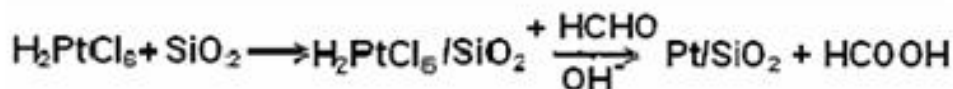
А как определить необходимый объем раствора? Ведь если будет избыток раствора, то мы не сможем определить точную концентрацию нанесенной

соли. Поэтому проводят пропитку по влагоёмкости, т.е. объем раствора должен быть равен или меньше объема пор носителя. Объем пор носителя определяют по количеству воды, которая полностью поглощается носителем.

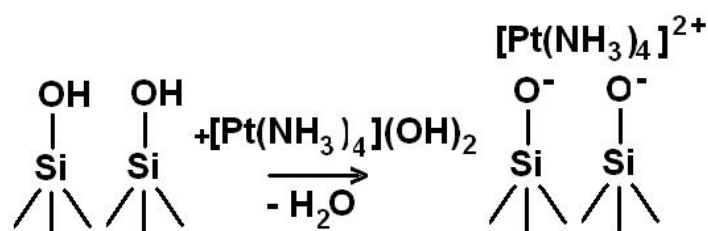
Так получают нанесенные металлические катализаторы. При этом обычно используют в качестве носителей Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{C}_{\text{акт}}$, полимеры и др.; активные металлы — **Pt, Pd, Ni**.

Примеры

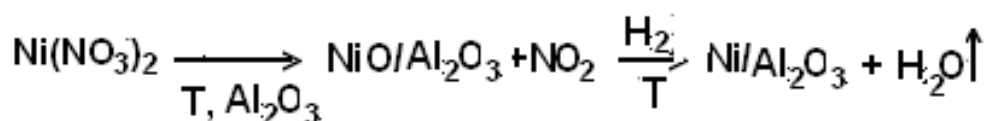
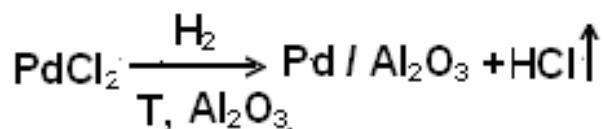
1. Для приготовления катализатора **Pt/SiO₂** 25 мл 0.2 М раствора **H₂PtCl₆** добавляют к 30 г **SiO₂**. Образовавшуюся пастообразную массу перемешивают, сушат и прокаливают при 500 °С в токе воздуха. Ионы **Pt⁴⁺**, сорбированные на **SiO₂**, восстанавливают до металла раствором формалина в щелочной среде:



2. Адсорбция соединений переходного металла на поверхности носителя. Например при получении **Pt/SiO₂**



Другие катализаторы:



Следует подчеркнуть, что при таком способе получения катализатора активный металл всегда остается на поверхности носителя

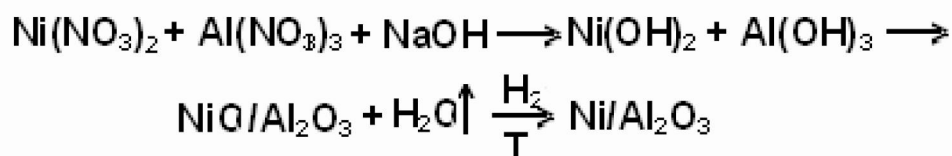
Метод осаждения состоит в осаждении гидроксида переходного металла на суспензию носителя в ходе гидролиза соли. В качестве гидролизующих соединений могут использоваться мочевины и аммиачная вода.

Метод соосаждения, предусматривает одновременное осаждение соединений переходного металла и материала носителя с последующей сушкой и прокаливанием.

Примеры:

1. Катализатор **Ni/Al₂O₃**

Берут двухкомпонентный раствор легко разлагаемых солей **Ni(NO₃)₂** и **Al(NO₃)₃** и осаждают соответствующие гидроксиды, например, раствором щелочи:



Полученный этим способом катализатор будет дороже, чем полученный по описанной выше методике, так как часть металла содержится в объеме катализатора и оказывается недоступной для реагентов.

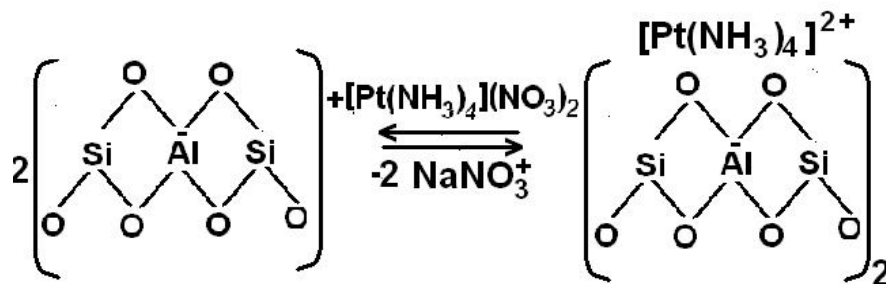
2. **Pt/ Al₂O₃-xSiO₂** (на алюмосиликате)

Берут рассчитанные объемы водных растворов **NaAlO₂+NaOH** (1), **[Pt(NH₃)₄]Cl₂** (2) и **Na₂SiO₃·9H₂O** (3). Растворы 1 и 2 сливают вместе, после чего добавляют раствор 3 и кипятят с обратным холодильником несколько часов

Метод ионного обмена заключается в том, что имеющиеся на поверхности алюмосиликатов подвижные протоны обмениваются на другие катионы, например в цеолитах.

Пример:

К водной суспензии цеолита **NaY** (5 г в 1 л **H₂O**) добавляют при перемешивании водный раствор **[Pt(NH₃)₄](NO₃)₂** (*T_{комн}*), содержащий количество платины, необходимое для получения 4%-ного **Pt/Y** катализатора. Перемешивают в течение 24 ч для установления равновесия:



После этого цеолит отфильтровывают и тщательно промывают дистиллированной водой для удаления слабосвязанной или окклюзированной соли. Продукт сушат и прокаливают в токе воздуха при 500 °С.

Активность нанесенных на цеолит катализаторов будет зависеть от катионной формы использованного цеолита, например, в реакции гидрогенолиза тетраметилметана (рис. 8.2):

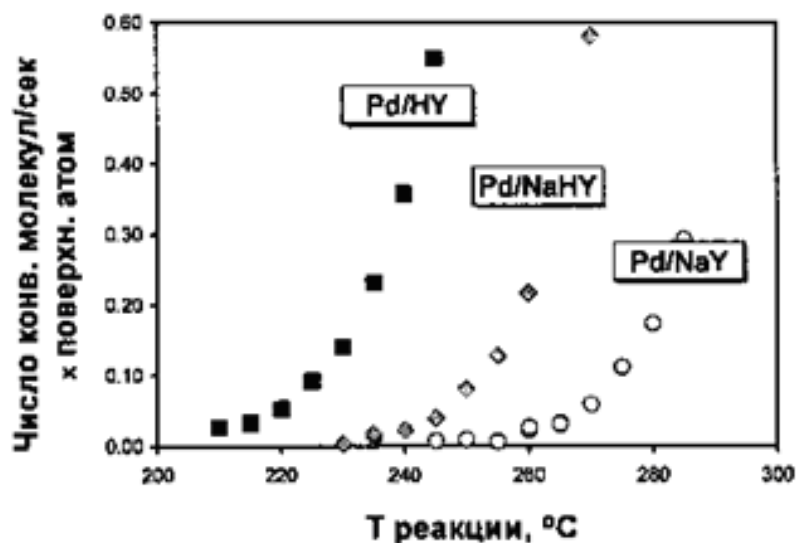


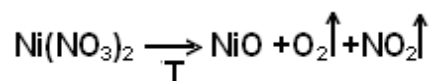
Рис. 8.2. Влияние ионной формы цеолита на активность нанесенного палладиевого катализатора в гидрогенолизе **CH₃CL**

Тема 9. Синтез оксидных и смешанных катализаторов

Синтез оксидных и смешанных катализаторов. Разложение нитратов. Золь-гель метод. Молекулярное наслаивание. Гидротермальный синтез. Темплатный синтез. Молекулярный импринтинг.

Синтез оксидных и смешанных катализаторов

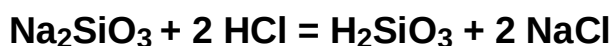
Разложение нитратов – один из наиболее распространенных способов получения оксидов. Например,



Золь-гель метод (гидролитическая поликонденсация) – это метод получения материалов, в том числе и наноматериалов, включающий получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. Основное преимущество золь-гель метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов, что достигается благодаря растворению солей и оксидов исходных веществ в исходном растворе.

Рассмотрим синтез силикагеля

На первой стадии получается золь из раствора силиката натрия под действием соляной кислоты, осаждается гидроксид кремния и образуется золь кремниевой кислоты:



Вторая стадия – это превращение золя H_2SiO_3 в гель в результате формирования пространственной сетки (рис. 9.1):

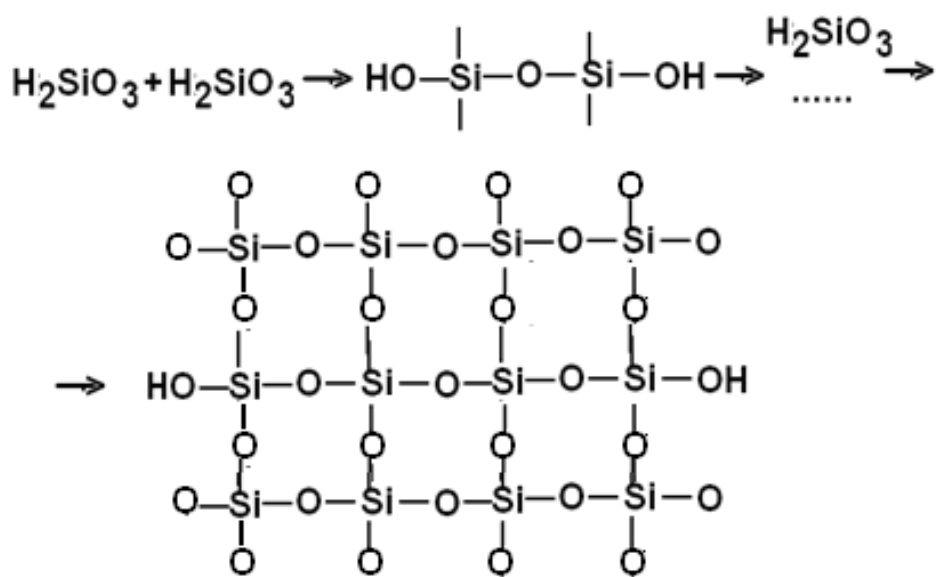


Рис. 9.1. Схема формирования геля H_2SiO_3

Золь-гель метод по сравнению с традиционной схемой синтеза веществ обладает упрощенной технологической схемой синтеза. Данный метод позволяет достичь снижения энергозатрат и высокой степени чистоты материалов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат на её достижение. Становится возможным получение данным методом материалов, которые характеризуются: монофазной кристаллической структурой, обладающей высокой степенью совершенства; строгом стехиометрическим составом; отсутствием посторонних фаз.

Метод молекулярного наслаивания. Силикагель, кроме того, что он является традиционным носителем, хорош еще и тем, что на нем можно проводить различные реакции для получения катализаторов методом **молекулярного наслаивания**. Этот метод заключается в том, что активная фаза катализатора наносится на поверхность носителя и закрепляется на ней не физически, как мы рассматривали ранее, а при непосредственном его химическом участии формируется слой каталитически активной фазы. Так, на силикагеле путем последовательных реакций ковалентной прививки TiCl_4 и гидролиза связей $\text{Ti}-\text{Cl}$ наращивают слой TiO_2 (рис. 9.2).

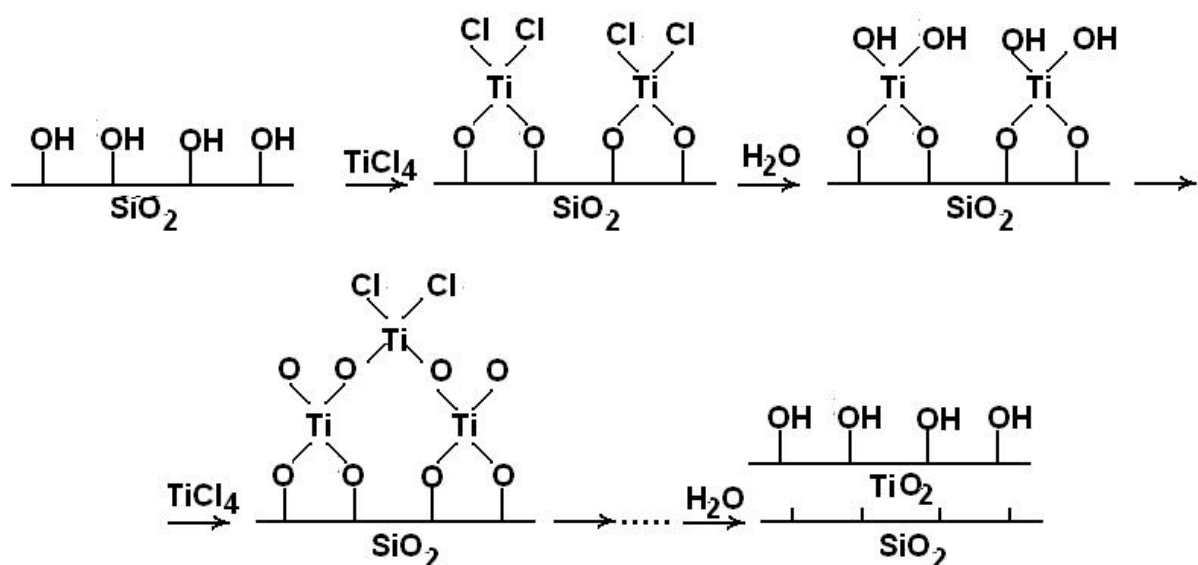


Рис. 9.2. Использование метода молекулярного наслаивания для получения селективных катализаторов.

Гидротермальный синтез катализаторов. Алюмосиликатные катализаторы могут быть как кристаллическими, так и аморфными. Если получать алюмосиликаты соосаждением, то они будут аморфными. Интерес же представляют цеолиты, т.е. кристаллические алюмосиликаты. Оказывается, их можно получить из аморфных, используя **гидротермальные процессы**.

Гидротермальные процессы (от греч. *hydor*-вода и *therme*-тепло) – это, получение кристаллических неорганических веществ (гидротермальный синтез), перекристаллизация или выращивание монокристаллов в условиях, моделирующих физико-химические процессы образования минералов в земных недрах, т.е. в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах свыше 100 °С и давлениях выше 1 атм. Эти процессы основаны на способности воды и водных растворов растворять при высоких температуре (до 500 °С) и давлении (10-80 МПа, иногда до 300 МПа) вещества, практически нерастворимые в обычных условиях, некоторые оксиды, силикаты, сульфиды и др. Существуют два технологических способа гидротермального синтеза. По первому – исходные реагенты растворяются, взаимодействуют меж-

ду собой и образуют новые соединения в одной емкости. Если при растворении реагенты не взаимодействуют, применяют второй способ – растворы каждого из реагентов готовят в отдельных аппаратах, а собственно синтез происходит при смешении этих растворов; при этом часто достигается 100%-ное превращение исходных компонентов в конечный кристаллический продукт. Синтез осуществляют в автоклавах, представляющих собой герметичные стальные цилиндры, способные выдерживать высокие температуру и давление в течение длительного времени. Проведение гидротермального синтеза возможно как при температуре и давлении ниже критической точки для данного растворителя, выше которой исчезают различия между жидкостью и паром, так и в сверхкритических условиях.

Преимуществами метода гидротермального синтеза являются возможность синтеза кристаллов веществ, нестабильных вблизи температуры плавления, возможность синтеза крупных кристаллов высокого качества.

Гидротермальными методами в промышленности получают большое число соединений, например: **SiO₂**, **NaNdSi₆O₁₄**, **CaSiO₃**, **GeO₂**, **NdP₅O₁₄**, **HgS**, **ZnS**, **PbS** (табл. 9.1).

Таблица 9.1. Условия гидротермального выращивания некоторых монокристаллов

Соединение	<i>T</i> , °C	<i>P</i> , МПа	Компонент, входящий в растворитель
SiO₂	300-450	40-250	Na₂CO₃ или NaF
ZnO	300-350	6-80	NaOH
AlPO₄	300-350	20-30	H₃PO₄
Al₂O₃	400-500	68-70	NaOH

Примеры:

1. Синтез наноразмерных частиц кристаллического оксида титана с требуемой структурой осуществляли из спиртового раствора, содержащего изопропилоксид титана и полимер (в данном случае поливинилпирролидон). В ходе синтеза соединение титана гидролизуеться с образованием наночастиц аморфного **TiO₂**. Последующая гидротермальная обработка в присутствии уксусной кислоты после растворения полимерной матрицы приводит к кристаллизации диоксида титана в структуре анатаза. Образующиеся кристаллы имеют форму усечённой тетрагональной бипирамиды и размер порядка 20 нм. Доля желаемых граней {001} для полученных кристаллов по данным микроскопии составила 8,9%.

2. Производство цеолитных катализаторов нефтегазопереработки. Предлагаемая технология является химическим процессом синтеза цеолитных катализаторов, имеющих особым образом трансформированную кристаллическую структуру, активные центры в которой расположены с неравномерной плотностью. Промышленный способ синтеза цеолитного катализатора с перераспределением активных центров в кристаллической структуре включает операции гидротермального синтеза Na-формы цеолита в присутствии органического структурообразователя и затравочных кристаллов, последующим ионным обменом в азотнокислом растворе и получением H-формы цеолита, промывки и фильтрации Na- и H-форм цеолита в поле центробежных сил, последующим модифицированием H-формы цеолита лантаном и приготовлении катализаторной массы, которую затем гранулируют, сушат и активируют высокотемпературным прокаливанием. Готовый цеолитный катализатор имеет структуру цеолита ZSM-5, дискретную величину силикатного модуля (в диапазоне 40 – 100 моль/моль), высокое содержание цеолита (не менее 80 %) при низком содержании редкоземельных элементов (оксида лантана менее 0,8 %) и минимальном содержании соединений натрия (оксида натрия менее 0,1%).

Преимущества катализаторов, полученных методом гидротермального синтеза, состоит в том, что модифицирование их осуществляется на стадии синтеза, а в качестве модифицирующих элементов используют наноразмерные частицы различных металлов, получаемые методом электрического взрыва проводников и газофазным синтезом. Кроме того, катализаторы не содержат драгоценных и тяжелых металлов, значительно дешевле платиновых катализаторов риформинга. Они не чувствительны к повышенному содержанию серы, не требуют стадии гидроочистки сырья от серы и азотсодержащих соединений, обладают высокой активностью и селективностью в превращении углеводородных смесей и метанола.

Характеристики некоторых катализаторов, полученных методом гидротермального синтеза, приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2. Технические характеристики промышленных катализаторов гидротермального синтеза

Марка	Характеристики
Катализатор ВК-цеолит (порошок)	Термическая устойчивость до 800 °С Насыпная плотность 0,5-1 г/см ³ Удельная поверхность 400-700 м ² /г Алюмосиликатный модуль 30-100
Катализатор на основе ВК-цеолита	Экструдаты белого цвета Насыпная плотность 0,61-0,65 г/см ³ Прочность на раскалывание (нож с шириной лезвия 0,1 мм) 0,52-0,70 кг/мм диаметра Удельная поверхность 300-500 м ² /г

Метод темплатного синтеза

Метод темплатного синтеза используется для получения мезопористых катализаторов. Суть метода состоит в том, что на стадии формирования геля вводят **темплат** (шаблон), с помощью которого и формируют пористую структуру.

Формирование исходной формы для получения мезопористого материала происходит вокруг структурированных мицелл темплата, которым служит поверхностно-активное вещество (**ПАВ**). Так, в растворе при определенной концентрации **ПАВ** образует сферические мицеллы, при повышении концентрации мицеллы переходят в цилиндрические, которые затем образуют гексагональную или кубическую упаковку (рис. 9.3).

Затем к раствору с такой концентрацией **ПАВ** добавляют растворы соединений кремния и алюминия (или только кремния) с последующим их гидролизом и осаждением гидроксидов. Выпавший осадок гидроксида закрепляется на мицеллах определенным образом, образуя пористую структуру, внутренний объем которой заполнен молекулами **ПАВ**.

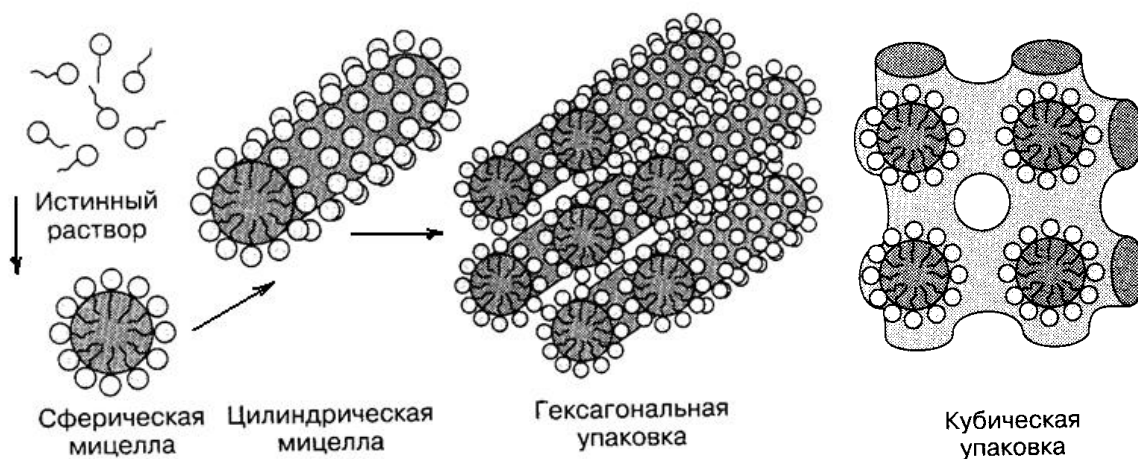


Рис. 9.3. Схема темплатного синтеза мезопористого катализатора.

После застывания геля для того, чтобы получить материал, обладающий большой удельной поверхностью и большим объемом пор, шаблон убирают. **ПАВ** (например, цетилтриметиламмоний бромид – бромид **ЦТМА**) удаляется

путем экстракции растворителем или прокаливания на воздухе при температуре 450-550 °С. В итоге получают необходимые мезопористые структуры.

Природа **ПАВ**, его концентрация в растворе, соотношение между количеством **ПАВ** и количеством кремния или алюминия, условия синтеза, влияют на свойства получаемых материалов. Так, от длины цепи углеводородного радикала молекулы **ПАВ** зависит диаметр образующихся мицелл, и, следовательно, диаметр и объем пор, а также величина удельной поверхности такой структуры.

На рис. 9.4 можно видеть регулярно расположенные поры, с диаметром пор 20 Å и 100 Å, причем каждую пору окружают шесть других, то есть в результате образовалась гексагональная упаковка.

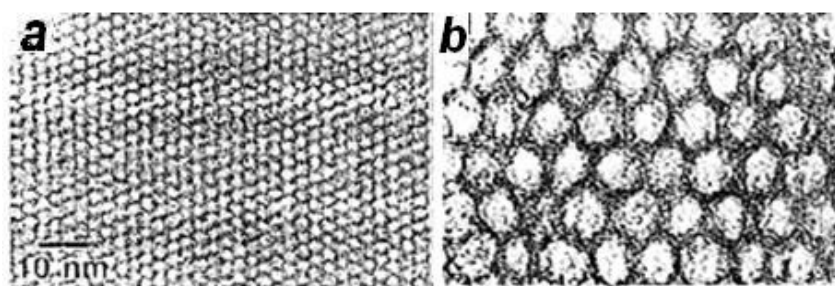


Рис. 9.4. Трансмиссионные электронные микрофотографии образцов мезопористых катализаторов, полученных методом темплатного синтеза, с диаметром пор 20 Å (**a**) и 100 Å (**b**)

Полученные таким образом мезопористые силикаты и алюмосиликаты обладают высокой термической устойчивостью (выдерживают температуры до 550 °С без значительного разрушения структуры), большим объёмом пор (до 0,7 см³/г) и развитой удельной поверхностью (до 1100 м²/г).

Недостатком таких катализаторов являются высокая стоимость, малая механическая прочность и низкая устойчивость в атмосфере горячего водяного пара. Примеры синтеза мезопористых силикатов приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3. Условия синтеза и характеристики ряда мезопористых силикатов

Тип материала	Условия синтеза				Характеристики	
	Источник Si	ПАВ	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$d_{пор, \text{нм}}$
MCM-41	$\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NOH/Cl}$	100-120	24-50	> 700	~4
MCM-48	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NOH/Br}$	100	72	1400	2,4
SBA-15	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{EO}_2\text{PO}_{70}\text{EO}_2$	35-100	20-48	> 700	5-9
SBA-16	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{22}$	25	20	400	5,5
HMS	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$	25	20	1240	2,8
MSU	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{EO}_{12}$	35	72	910-1050	2,4-3,6

Метод молекулярного импринтинга

Молекулярный импринтинг (англ. molecular imprinting) – это метод получения «**молекулярных отпечатков**», основанный на полимеризации функциональных мономеров в присутствии специально введенных целевых молекул-**шаблонов (темплатов)**. Он используется для получения высокоселективных сорбентов и катализаторов, структурно настраиваемых на целевой сорбат или реагент на наноуровне. При этом распознавание становится возможным благодаря присутствию в таких материалах участков, способных к **специфическому (комплементарному)** взаимодействию с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями. В понятие комплементарности входит соответствие участка молекуле-шаблону как по размеру и форме, так и по наличию в отпечатке дополняющих функциональных

групп, способных к взаимодействию с функциональными группами молекулы-шаблона.

Метод получения катализаторов с молекулярными отпечатками включает три этапа.

На первом этапе смесь функциональных мономеров и молекулярный шаблон смешивают в подходящем растворителе до начала реакции. При этом происходит так называемая предорганизация – образование устойчивого «предполимеризационного» комплекса молекул мономеров и вещества-шаблона, благодаря которому молекулы мономеров определенным образом располагаются и фиксируются вокруг молекулы шаблона (рис. 10.2).

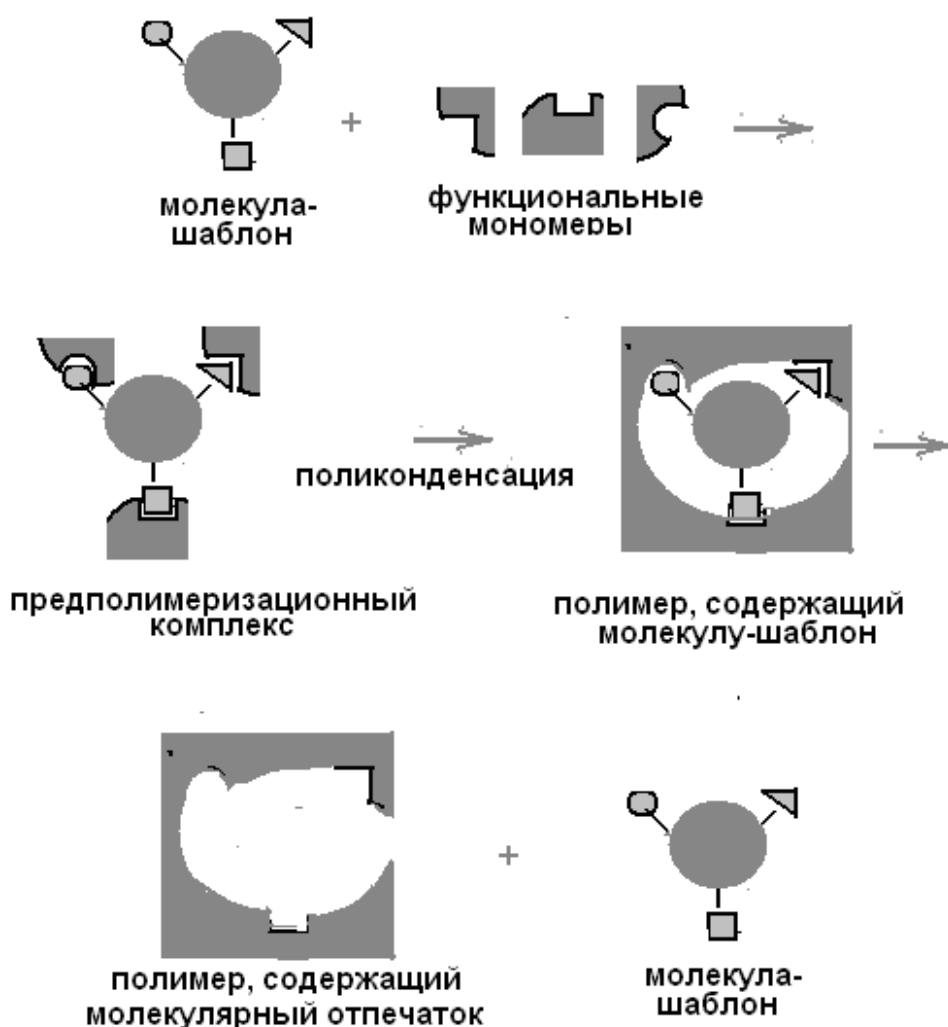


Рис. 9.5. Схема ковалентного импринтинга

На втором этапе происходит реакция, и в результате полимеризации или поликонденсации предполимеризационных комплексов образуется сильно сшитый полимер с жесткой структурой, содержащий молекулу-шаблон.

На третьем этапе удаляют молекулярный шаблон из полимерной сетки. Для этого полученный полимер обрабатывают растворителем, сушат, измельчают, просеивают до нужного размера частиц и в результате в материале образуются полости (поры) — трехмерные (объемные) отпечатки, которые в идеале способны к специфическим взаимодействиям с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями.

В зависимости от типа связи (ковалентная или нековалентная) между молекулами исходного реагента и шаблона различают **ковалентный** и **нековалентный** импринтинг. Пример осуществления ковалентного импринтинга приведен на рис. 9.5.

Тема 10. Ферментативные и металлокомплексные катализаторы

Ферментативные катализаторы. Вклад в их стоимость процессов выделения и очистки (90%). Иммобилизация ферментов (ковалентная, адсорбционная, в геле).

Гетерогенизация металлокомплексных катализаторов.

Ферменты и комплексы переходных металлов – молекулярные катализаторы. Они значительно более активны и селективны, чем обычные гетерогенные катализаторы

Ферментативные катализаторы

. *Ферменты* являются катализаторами не только в живых системах, но в процессах, проводимых вне живого организма. Для этого ферменты выделяют (например «пероксидаза из хрена»), очищают. Затраты на выделение и очистку ферментов составляют 90% стоимости получаемых с их помощью продуктов. Можно использовать ферменты в свободном состоянии. Но тогда сохраняются недостатки гомогенного катализа, а именно – разделение продуктов и катализатора.

Поэтому понятно стремление использовать такие катализаторы, но предварительно придав им технологические свойства гетерогенных катализаторов, позволяющие осуществлять процессы в непрерывном режиме, т.е. закрепить (иммобилизовать) их на поверхности инертного носителя.

Существуют два принципиально различных метода иммобилизации ферментов: без возникновения ковалентных связей между ферментом и носителем (физические методы иммобилизации) и с образованием ковалентной связи между ними (химические методы иммобилизации). Каждый из этих методов осуществляется разными способами (рис. 10.1).

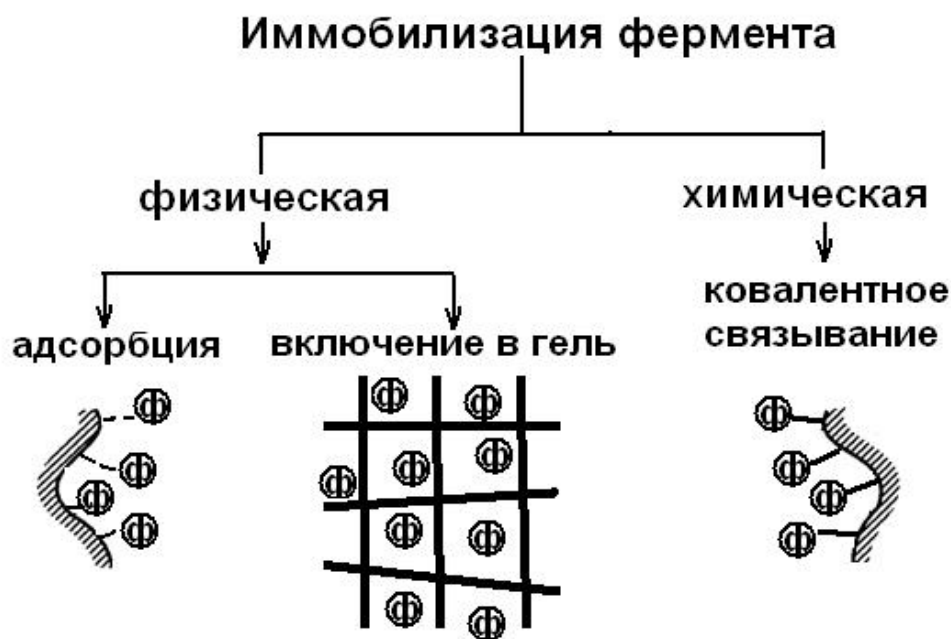


Рис.10.1. Методы иммобилизации ферментов

Физические методы иммобилизации ферментов реализуются посредством *адсорбции* фермента на инертном твердом носителе или путем *включения его в поры* пространственно сшитого геля, в полупроницаемые структуры и пр.

При *адсорбционной иммобилизации* белковая молекула удерживается на поверхности носителя за счет электростатических, гидрофобных, дисперсионных взаимодействий и водородных связей. В литературе описано получение адсорбционным способом более 70 иммобилизованных ферментов с использованием главным образом таких носителей, как кремнезем, активированный уголь, графитовая сажа, различные глины, пористое стекло, полисахариды, синтетические полимеры, оксиды алюминия, титана и других металлов. Последние применяются наиболее часто. Эффективность адсорбции молекулы белка на носителе определяется удельной поверхностью (плотностью центров сорбции) и пористостью носителя. Процесс адсорбции ферментов на нерастворимых носителях отличается крайней простотой и достигается методом пропитки носителя раствором фермента. Активность фермента при таком ва-

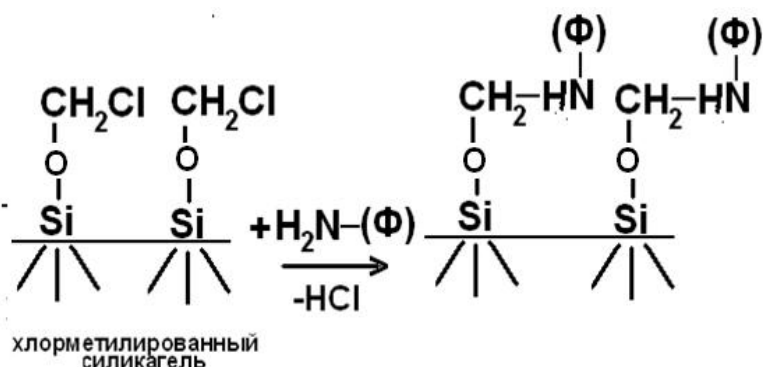
рианте иммобилизации сохраняется практически на 100 %, а удельная концентрация белка может достигать 64 мг на 1 г носителя.

Иммобилизацию ферментов в геле осуществляют двумя способами. В первом случае фермент вводят в водный раствор мономера, а затем проводят полимеризацию, в результате которой возникает пространственная структура полимерного геля с включенными в его ячейки молекулами фермента. Во втором случае фермент вносят в раствор уже готового полимера, который впоследствии переводят в гелеобразное состояние. Для первого варианта используют гели полиакриламида, поливинилового спирта, поливинил-пирролидона, силикагеля, для второго - гели крахмала, агар-агара, каррагинана, агарозы, фосфата кальция.

Иммобилизация ферментов в гелях обеспечивает равномерное распределение энзима в объеме носителя. Большинство гелевых матриц обладает высокой механической, химической, тепловой и биологической стойкостью и обеспечивает возможность многократного использования фермента, включенного в его структуру. Однако метод непригоден для иммобилизации ферментов, действующих на водонерастворимые субстраты.

Сущность этого способа иммобилизации заключается в отделении водного раствора фермента от водного раствора субстрата с помощью полупроницаемой мембраны, пропускающей низкомолекулярные молекулы субстратов и кофакторов, но задерживающей большие молекулы фермента.

Химические методы иммобилизации ферментов за счет образования новых ковалентных связей между ферментом и носителем – наиболее массовый способ получения промышленных биокатализаторов. В отличие от физических методов этот способ иммобилизации обеспечивает прочную и необратимую связь фермента с носителем и часто сопровождается стабилизацией молекулы энзима. Пример ковалентной иммобилизации – прививка к силикагелю через аминокгруппу фермента:



Однако расположение фермента относительно носителя на расстоянии одной ковалентной связи создает стерические трудности в осуществлении каталитического процесса. Фермент отделяют от носителя с помощью вставки (сшивка, спейсер), в роли которой чаще всего выступают бифункциональные и полифункциональные агенты (бромциан, гидразин, сульфурилхлорид, глутаровый диальдегид и др.). В этом случае структура иммобилизованного фермента включает носитель, спейсер и фермент, соединенные между собой ковалентными связями (рис. 10.2).

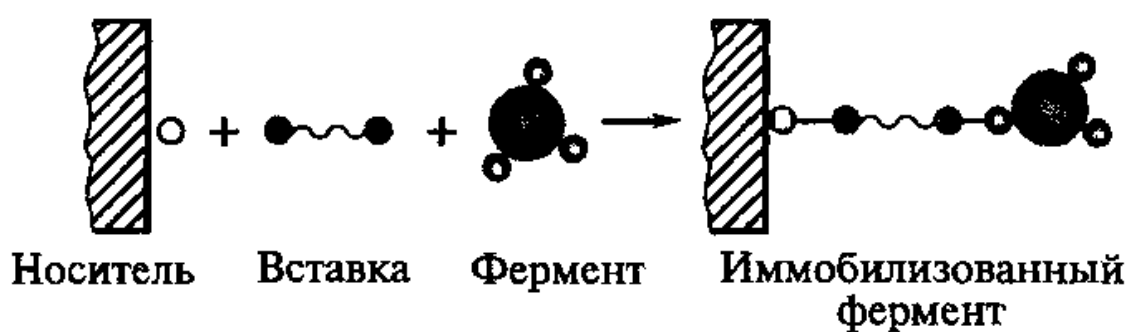


Рис. 10.2. Схема ковалентной иммобилизации фермента.

Принципиально важно, чтобы в иммобилизации фермента участвовали функциональные группы, несущественные для его каталитической функции.

Металлокомплексные катализаторы

Гетерогенизация металлокомплексных катализаторов (МКК) основана на тех же принципах, что и ферментов, и осуществляется такими же физико-химическими способами. Однако гетерогенные **МКК** менее изучены, чем ферменты, и использование их не вышло за рамки научных лабораторий.

Обычно **МКК** закрепляют на органических (например, полистирол) или неорганических полимерах. В качестве неорганических носителей берут силикагель или молекулярные сита.

Сначала на поверхности носителя создают функциональные группировки, которые могут быть использованы для прививки линкеров, с которым в дальнейшем связывается лиганд переходного металла в **МКК**. Для этого используют силилирование поверхности, например, γ -аминопропилтриэтоксисиланом, который, взаимодействуя с **ОН** группой силикагеля образует прочную **Si-O-Si** связь. Кроме того, у него есть **C₃**-«ножка», которая уменьшает влияние носителя на активный центр **МКК**. Затем к функциональной группе ножки (**-NH₂**) прививают металлокомплекс (рис.10.3).

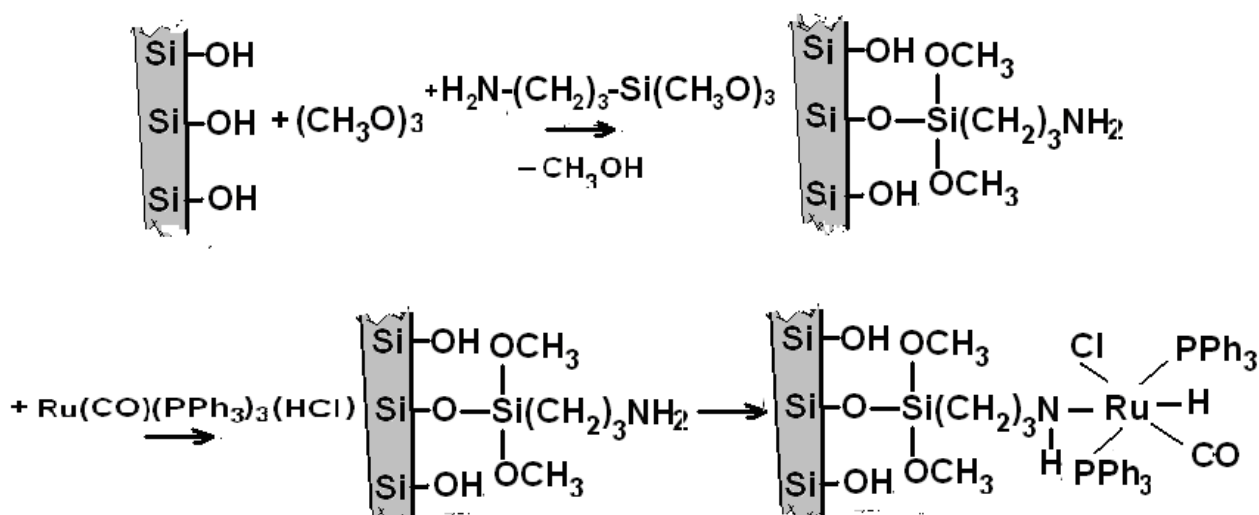


Рис. 10.3. Гетерогенизация трифенилфосфинового комплекса рутения на силикагеле

При гетерогенизации **МКК** на цеолитах используют их особенности как молекулярных сит. Цеолиты Y имеют в своей структуре сферические полости (1,2 нм), которые соединены «окнами» диаметром 0,82 нм. Через эти окна в полости могут попасть только небольшие молекулы. Это и было использовано в 70-х годах XX в. при закреплении в цеолитах молекул фталоцианина никеля (рис.10.4)

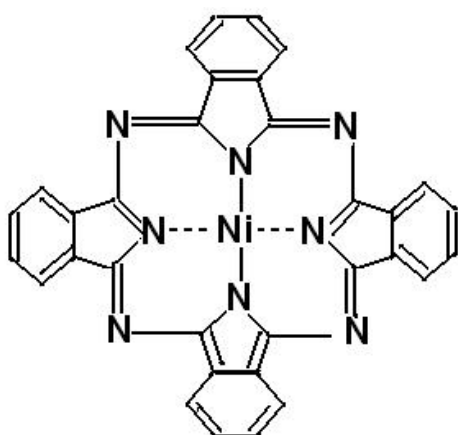


Рис. 10.4. Молекула фталоцианина никеля

-Молекулы фталоцианина никеля были синтезированы цеолите из малых молекул прекурсоров, специально введенных в полости материала (система “*ship-in-bottle*”). Схема синтеза представлена на рис.10.5.

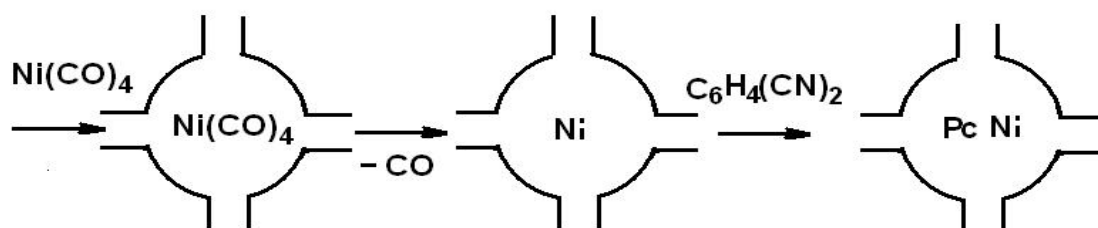


Рис 10.5. Схема синтеза фталоцианина никеля в полостях цеолитов.

Крупные молекулы фталоцианина не могли покинуть эти полости. Благодаря молекулярной дисперсности включенные в цеолитные матрицы фталоцианиновые комплексы показали высокую каталитическую активность в окислении органических веществ, в частности, серосодержащих соединений (меркаптаны, тиофен).

Тема 11. Актуальные направления развития каталитической химии

Мембранный катализ. Межфазный. катализ. Бифазный катализ (катализ в ионных жидкостях). Катализ в среде сверхкритических растворителей. Переход к «умным» и полифункциональным катализаторам.

Синтез катализаторов – интенсивно развивающаяся область каталитической химии. Разрабатываются новые подходы и методы получения катализаторов совершенно новые типы катализаторов, а также новые способы осуществления каталитических реакций.

Ранее мы рассмотрели традиционные (классические) методы приготовления катализаторов, и некоторые другие, ставшие уже привычными. Рассмотрим некоторые сравнительно новые направления в катализе в целом.

Другие актуальные направления развития каталитической химии

Среди других актуальных направлений развития каталитической химии, связанных со способами осуществления каталитических реакций, следует отметить три сравнительно новых типа катализа: *мембранный, межфазный и бифазный*. Первые два были разработаны во второй половине XX в., последний в конце 1990-х годов XX в.

Мембранный катализ

Мембранный катализ основан на избирательном переносе через катализатор, как через мембрану, одного из веществ, участвующих в реакции. Мембраной (т.е. мембранным катализатором) может служить либо сам катализатор или какой-либо пористый материал с нанесенным на него каталитически активным веществом.

Монолитные мембранные катализаторы (ММК) обычно представляют собой металлическую фольгу или тонкостенную трубку. Для реакций с участием водорода **ММК** служат **Pd** и его сплавы, с участием кислорода — **Ag**. При этом водород или кислород, пропускаемые с одной стороны ММК, проникают через катализатор в атомарной форме, активной для присоединения к молекулам, адсорбированным на противоположной поверхности катализатора. В результате этого увеличивается общая скорость реакций, возрастает селективность катализатора в реакциях образования продуктов неполного гидрирования или окисления. Например, на **ММК** из **Pd**-сплава селективно происходит гидрирование цикlopентадиена в цикlopентен (выход 98%), а на катализаторах из **Ag**-окисление спиртов в альдегиды. Высокая селективность реакции обусловлена также тем, что степень заполнения поверхности катализатора субстратом не зависит от степени заполнения ее газом, поступающим через катализатор. При дегидрировании и дегидроциклизации удаление из зоны реакции образующегося водорода, благодаря его диффузии через мембрану, подавляет обратные и побочные процессы.

На **ММК** возможен также мембранный катализ с переносом водорода и азота в виде атомов через мембрану из **Fe**; на противоположной поверхности они соединяются в молекулы **NH₃**, концентрация которых намного превосходит равновесную для реакции молекулярных **H₂** и **N₂** в тех же условиях.

Пористые мембранные катализаторы (ПМК) обычно представляют собой пористые пластины или трубки, у которых поверхностный слой или весь объем каталитически активен (рис. 11.1).



В отличие от монолитных катализаторов, они не обеспечивают подведения атомарного реагента в зону реакции, но позволяют подавать большие количества газообразного реагента или более равномерно распределять его в жидком.

Преимущество мембранного катализа перед обычным обусловлено также избирательным переносом энергии, необходимой для реакции. Если реакция на одной из поверхностей катализатора сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы, то на другой поверхности становится возможной реакция с возрастанием энергии Гиббса. Кроме того, перенос тепла, которое выделяется при экзотермическом присоединении H_2 , протекающем на одной поверхности катализатора, облегчает проведение на другой его стороне сопряженной эндотермической реакции дегидрирования без сложных теплообменных устройств (рис. 11.2).



Рис. 11.2. Сопряжение реакций на ММК

Так, сопряжение дегидрирования нафтенных или олефиновых с гидродеалкилированием гомологов бензола на ММК повышает скорости обеих реакций и выходы целевых продуктов по сравнению с теми, которые наблюдаются при раздельном их осуществлении.

Межфазный катализ

Межфазным катализом (МФК) называют ускорение реакций между химическими соединениями, находящимися в различных фазах. Как правило, это реакции между солями, растворенными в воде или присутствующими в твердом состоянии, с одной стороны, и веществами, растворенными в органической фазе, – с другой, т.е. процесс, идущий в гетерогенных условиях. В

отсутствие катализатора такие реакции обычно протекают медленно и неэффективны или не происходят вообще. Использование перемешивания не дает желаемого эффекта.

МФК позволяет решить проблему избирательной растворимости и реакционной способности реагентов, он делает возможными или ускоряет реакции в малополярных растворителях между ионными соединениями и органическими (не растворимыми в воде) веществами.

В качестве катализаторов (переносчиков) в системах «жидкость – жидкость» используют четвертичные аммониевые, фосфониевые или arsonиевые соли, а в системах «жидкость – твердое тело» – макроциклические комплексоны: краун-полиэфиры, криптанды и пр. Наибольшее распространение получили катализаторы межфазного переноса такие как: тетрабутиламмоний иодид (**ТБАИ**), тетрабутиламмоний бромид (**ТБАБ**), тетрабутиламмоний бисульфат (**ТБАБС**, "катализатор Брэндстрема"), бензилтриэтиламмоний хлорид (**ТЭБАХ**, "катализатор Макоши"), триоктилметиламмоний хлорид (**ТОМАХ**, "катализатор Старкса").

Основная функция катализатора состоит в переносе анионов реагирующей соли в органическую фазу в форме ионных пар. В апротонных растворителях они фактически не сольватированы и ничем не экранированы (за исключением, может быть, их противоионов) и, следовательно, обладают высокой реакционной способностью.

Из этого ясно, что **МФК** имеет значительные преимущества по сравнению с общепринятыми методами:

- не требуются дорогостоящие безводные или апротонные растворители;
- обеспечиваются более высокие скорости реакций и/или более низкие температуры реакций;
- во многих случаях можно использовать более простое оборудование;

- вместо алкоголятов, амида натрия, гидрида натрия или металлического натрия можно использовать водные растворы гидроксидов щелочных металлов.

Кроме того, имеются еще и особые преимущества, например: возможность осуществления реакций, которые не идут в других условиях; изменение селективности; более высокие выходы в результате подавления побочных реакций.

Бифазный катализ

Бифазный катализ (!!! не путать с межфазным) – сравнительно новый тип осуществления каталитических реакций, разработанный на рубеже XX и XXI вв.

В большинстве промышленных процессов основного и тонкого органического синтеза, так же как и в нефтехимии, необходимы новые подходы к решению существующих экономических и экологических проблем, связанных с большими энергетическими затратами и загрязнением окружающей среды. Достижения последних лет в химии расплавов смесей органических и неорганических солей, которые принято называть "*ионными жидкостями*" или "низкотемпературными расплавами солей", могут частично решить упомянутые выше проблемы.

Новый класс жидкостей, а именно ионные жидкости, был открыт в конце XIX в. Первая публикация вышла в 1888 г. В ней С.Габриэль сообщал о нитрате этаноламмония, который имеет температуру плавления 52–55 °C¹. В 1914 г. П. Вальден получил первую ионную жидкость с температурой плавления ниже комнатной: нитрат этиламмония $[\text{EtNH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$, который имеет температуру плавления 12 °C. После этого ионные жидкости на время были забыты и считались лишь лабораторным курьёзом. В 1951 г. Ф. Харли получил ионные жидкости из хлороалюминатов, которые использовал для электроосаждения алюминия. В 1981 г. хлороалюминаты впервые были исполь-

зованы как растворители и катализаторы одновременно, для проведения реакции Фриделя — Крафтса. В 1990 г. нобелевский лауреат И. Шовен применил ионные жидкости для двухфазового катализа. В этом же году Р. Остерйонг использовал ионные жидкости для полимеризации этилена при участии катализатора Циглера-Натта. Прорыв в исследовании наступил в 1992 г., когда Дж. Вилкес и М. Заворотко сообщили о получении первых ионных жидкостей, устойчивых к воздуху и влаге — солей имидазолия с анионами $[\text{BF}_4]^-$ и MeCO_2^- .

Большинство известных жидкостей являются молекулярными. Это означает, что независимо от того полярные они или неполярные — они состоят из молекул. В отличие от молекулярных жидкостей, независимо от степени диссоциации, ионные жидкости состоят, в основном, из ионов. Свойства и поведение таких жидкостей при использовании их в качестве растворителей или катализаторов (каталитических сред) сильно отличаются от свойств молекулярных жидкостей.

Ионные жидкости, содержащие четвертичный катион аммония или фосфония (например, R_4N^+ , $\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$ и др.) и анион (Cl^- , SO_4^{2-} , BF_4^- и др.) — нелетучие и сильнополярные соединения, в жидком состоянии они диссоциированы. Температура плавления их ниже 100°C , давление пара ~ 0 .

Вначале кислые ионные жидкости рассматривали как эффективные катализаторы Фриделя-Крафтса, в то время как расплавы фосфониевых галогенидов успешно использовали для реакций нуклеофильного замещения в ароматическом кольце. В дальнейшем было показано, что ионные жидкости являются эффективными катализаторами многих процессов переработки углеводородов, таких как олигомеризация, алкилирование, диспропорционирование и др.

Осуществляется каталитическая реакция следующим образом. В реакторе при $T_{\text{комн.}}$ находятся две фазы: раствор реагента в воде и раствор катализатора в ионной жидкости. При увеличении температуры образуется 1 фаза —

идет реакция. По окончании реакции температура снижается и снова в реакторе 2 фазы: раствор продукта в воде и раствор катализатора в ионной жидкости. Использование ионных жидкостей, как и сверхкритических растворителей (см. далее), позволяет резко уменьшить вредные выбросы.

Катализ в среде сверхкритических растворителей

Возможность использования воды в сверхкритическом состоянии была упомянута в описании гидротермального метода синтеза катализаторов. В последние годы получили распространение исследования каталитических реакций в среде сверхкритических растворителей, прежде всего в среде углекислого газа, находящегося в сверхкритическом состоянии (рис. 11.3).



Рис. 11.3. Фазовая диаграмма диоксида углерода:

- 1 - точка равновесия «твердое тело – жидкость – газ» (тройная точка),
- 2 - критическая точка,
- СК - область сверхкритического состояния

Применение СК- CO_2 в качестве растворителя имеет следующие преимущества:

- отлично смешивается с водородом
- физиологически не вызывает опасений, стерилен и бактериостатичен;
- негорюч и не является взрывчатым веществом, следовательно, в технологическом цикле нет необходимости в специальных устройствах против возгорания и взрыва;

- безопасен для окружающей среды, не дает сточных вод и отработанных растворителей, тем самым, исключая обычные дополнительные расходы;
- для производственных целей может быть получен в больших количествах, запасы его в сжиженной форме является показателем уровня техники.

Ожидается, что все это, с одной стороны, может привести к повышению активности и селективности катализаторов, с другой – к сбережению окружающей среды, поскольку в процессе не используются органические растворители и даже вода.

Переход к «умным» и полифункциональным катализаторам **катализаторам**

«Умные» катализаторы – это металлокомплексные катализаторы, в которых металлокомплекс связан с молекулой олигомера.

Преимущество таких катализаторов состоит в том, что их растворимость в реакционной среде меняется с температурой: при температуре реакции – они **растворимы**, т.е. работают как гомогенные катализаторы, а при снижении температуры растворимость уменьшается и они выпадают в осадок, т.е. приобретают преимущества гетерогенных катализаторов

Наблюдается тенденция перехода от однокомпонентных катализаторов простого состава к сложным многокомпонентным и **полифункциональным**. Последние имеют на поверхности участки, различающиеся по характеру каталитического действия. На полифункциональных катализаторах в одном аппарате за один проход реакционной смеси осуществляется ряд последовательных химических превращений и часто, особенно в случае неустойчивости промежуточных веществ, достигается лучший выход целевого продукта по сравнению с раздельным проведением процесса с помощью монофункциональных катализаторов. Полифункциональными являются, например, ката-

лизатор Лебедева для получения дивинила из этилового спирта, алюмоплатиновый катализатор для производства высокооктановых бензинов и др.

Объём мирового производства катализаторов составляет не менее 200 тыс. т/год; выпускается около 250 основных типов катализаторов, каждый тип включает ряд разновидностей. Между однородными по назначению катализаторами, производимыми в различных странах или разными фирмами, имеются определённые различия, особенно между катализаторами новых процессов. Повсеместно наблюдается концентрация производства катализаторов. Создаются крупные катализаторные фабрики и цехи, позволяющие улучшить качество продукции, механизировать и автоматизировать производство, а сами катализаторы, производившиеся ранее только для потребления внутри предприятий, стали поступать как товарные продукты на внутренние и международные рынки.

ЛИТЕРАТУРА

ЭБС Руконт: Шмидт, Ф.К. Физико-химические основы катализа / Ф.К. Шмидт .— 2004.- 402 с.

ЭБС Руконт: Кириллова, Л.Б. Основы гетерогенного катализа и производства катализаторов [Электронный ресурс]: конспект лекций.- Астрахань: АГТУ, 2007- 183 с.

ЭБС Руконт: Основные понятия и механизмы каталитических и сопряженных реакций. Неравновесные процессы в катализе (Классические системы) / И.Я. Миттова, А.А. Самсонов, Б.В. Сладкопевцев .— Воронеж : ВГУ, 2012 .— 97 с.

ЭБС Руконт: Шмидт, Ф.К. Методы синергетики в каталитической химии. — Иркутск : Изд-во ИГУ, 2001. — 173 с

ЭБС Руконт: Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа.- М: Академия, 2003.-256 с.

Подписано в печать 17.05.18. Формат 84х108/32

Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Бумага мелованная. Усл. Печ. л. – 5,98

Тираж 50 экз.

Издательство Современного технического университета

390048, г. Рязань, ул. Новоселов, 35А.

(4912) 300630, 30 08 30