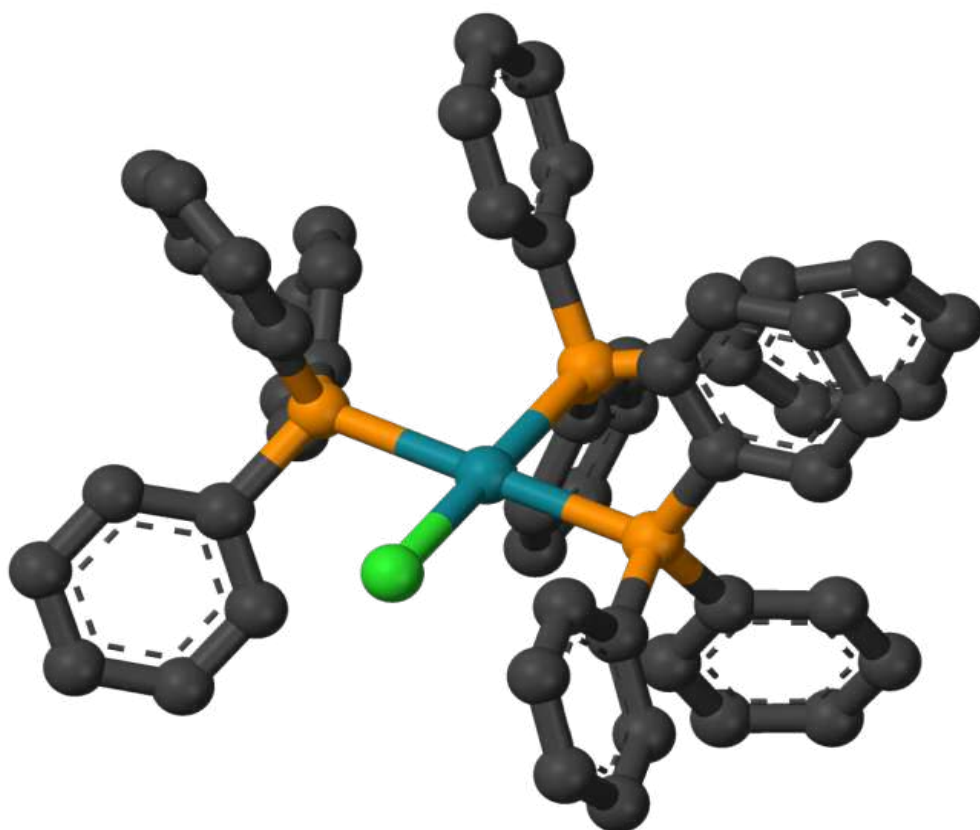


**Ю. В. Попов, С. Е. Латышова  
Д. Н. Небыков, В. М. Мохов**

# **КАТАЛИЗ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ю. В. Попов, С. Е. Латышова  
Д. Н. Небыков, В. М. Мохов

# КАТАЛИЗ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*Учебное пособие*



Волгоград  
2019

УДК 66.097 (075)

Рецензенты:

начальник отдела реконструкции и развития производства  
ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»  
канд. хим. наук *С. Н. Волобоев*;

ведущий инженер-технолог  
Волгоградского филиала Института катализа СО РАН  
канд. хим. наук *А. М. Бескопильный*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

**Попов, Ю. В.**

Катализ в химии и химической технологии : учеб. пособие /  
Ю. В. Попов, С. Е. Латышова, Д. Н. Небыков, В. М. Мохов ; Волг-  
ГТУ. – Волгоград, 2019 – 172 с.  
ISBN 978-5-9948-3446-6

Приведены исторический обзор развития науки о катализе, типы катализаторов и принципы их действия, а также факторы, влияющие на скорость процесса. Рассмотрен гомогенный катализ, (включая кислотно-основный, металло-комплексный и ферментативный катализ); гетерогенный катализ, его теории, механизм, структурные параметры.

Ил. 15. Табл. 2. Библиогр.: 16 назв.

ISBN 978-5-9948-3446-6

© Волгоградский государственный  
технический университет, 2019  
© Ю. В. Попов, С. Е. Латышова  
Д. Н. Небыков, В. М. Мохов, 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Введение.....	7
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КАТАЛИЗА .....	11
1.1. Исторический обзор .....	11
1.2. Катализ и научно-технический прогресс .....	14
1.3. Современное определение катализа .....	17
1.4. Типы катализаторов. Принципы их действия и основные характеристики .....	18
1.5. Факторы, влияющие на скорость каталитической реакции. ....	21
1.6. Взаимодействие катализатора и реакционной среды .....	28
Вопросы для самостоятельного повторения материала .....	34
ГЛАВА 2. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ .....	35
2.1. Механизмы гомогенного катализа.....	35
2.2. Кисотно-основный катализ.....	43
2.3. Металлокомплексный катализ .....	48
2.4. Катализ кислотами Бренстеда и Льюиса.....	59
2.5. Ферментативный катализ.....	71
Вопросы для самостоятельного повторения материала .....	82

ГЛАВА 3. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ .....	84
3.1. Теория активных центров в гетерогенном катализе .....	84
3.2. Мультиплетная теория катализа .....	88
3.3. Классификация гетерогенных катализаторов.....	97
3.4. Состав катализаторов .....	99
3.5. Основные структурные параметры гетерогенных катализаторов.....	102
3.6. Технологические свойства гетерогенных катализаторов .....	106
3.7. Приготовление катализаторов.....	112
3.8. Механизм гетерогенно-каталитических процессов .....	113
3.9. Кинетика процессов на поверхности катализатора.....	122
Вопросы самостоятельного повторения пройденного материала .....	132
ГЛАВА 4. КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....	133
4.1. Гидрирование органических соединений .....	133
4.2. Гидратация олефинов.....	145
4.3. Синтезы на основе оксида углерода и водорода .....	149
4.4. Окисление органических соединений .....	160
Список рекомендуемой литературы.....	171

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучение каталитических процессов началось более полутора веков назад на основе чисто феноменологической сущности гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа. Именно это время, когда были сделаны первые обобщения описанных в литературе наблюдений, можно считать зарождением науки о катализе. В последующие десятилетия эти разделы катализа развивались практически независимо друг от друга, не пересекаясь и взаимно не обогащаясь. Лишь в середине XX века с развитием экспериментальных методов исследования и появлением принципиально новых приборов для изучения различных типов каталитических процессов, которые уже, казалось, не могут быть объединены, начали обнаруживать больше сходств, чем различий. Сейчас, в начале XXI века, благодаря появлению новых методов исследования, наши знания о катализе вышли на качественно новый уровень глубокого понимания физической сущности каталитического ускорения химических реакций.

В соответствии со сказанным выше, материал настоящего пособия разделен на три главы. В первой главе приведен исторический обзор развития катализа, типы катализаторов и принципы их действия, а также факторы, влияющие на скорость процесса. Вторая глава посвящена гомогенному катализу (кислотно-основный, металлокомплексный и ферментативный катализ), третья – гетерогенному катализу: теории, механизмам, структурным параметрам и техническим свойствам.

Предлагаемое учебное пособие не претендует на полноту изложения всех аспектов современной науки о катализе и только вводит студентов в основные понятия и закономерности каталитических процессов. Освоение материала не требует специальной теоретической подготовки, однако при этом предполагается, что читатель знаком с основами неорганической, органической и коллоидной химии.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Химическая технология» (уровень – бакалавриат), и является основой для последующего изучения специальных (профильных) дисциплин как в бакалавриате, так и в магистратуре.

Авторы надеются, что настоящее пособие будет полезно не только студентам, но и инженерам, работникам данной или смежных областей промышленности и заранее выражают благодарность тем, кто принимал участие в печати и редактировании этого пособия.

Авторы также выражают благодарность рецензентам – канд. хим. наук С. Н. Волобоеву и канд. хим. наук А. М. Бескопыльному – за большой труд по рецензированию рукописи и ценные замечания.

## ВВЕДЕНИЕ

Большинство химических процессов являются процессами активированными, т.е. идут через активированный комплекс, состав, строение и свойства которого определяют кинетические свойства системы – скорость реакции, ее направление, влияние на нее внешних факторов и др. Чаще всего рассматриваются активные комплексы, в состав которых входят только исходные вещества. Между тем чрезвычайно распространены реакции, в которых в состав активного комплекса входят вещества, стехиометрически не являющиеся участниками реакции. В процессе распада промежуточного соединения получают продукты реакции, а входившее в состав этого соединения постороннее вещество регенерируется. Это вещество к концу реакции оказывается неизменным как по химическому составу, так и количественно; возможны лишь физические изменения в отдельных случаях. Известны два основных типа подобных явлений:

1) реагирующие вещества и дополнительная компонента активного комплекса находятся в одной фазе, например, газообразной или конденсированной;

2) реагирующие вещества и дополнительная компонента находятся в разных фазах, а активный комплекс образуется на границе раздела фаз.

Явление, когда в состав активного комплекса входит вещество, не участвующее стехиометрически в суммарном процессе, но изменяющее кинетические свойства системы, получило название катализа, а сама дополнительная компонента – катализатора.

На основании выше сказанного все химические процессы с термическим возбуждением в зависимости от состава активного комплекса можно подразделить на:

1) гомогенные некаталитические процессы – активный комплекс представляет собой ту или иную конфигурацию, состоящую из исходных молекул реагирующих веществ или из промежуточных продуктов, возникающих из исходных веществ;

2) гомогенные каталитические процессы – в образовании активного комплекса кроме исходных молекул принимают участие вещества, находящиеся в одной фазе с реагирующими молекулами, но не входящие в стехиометрическое уравнение реакции;

3) гетерогенные каталитические процессы – в образовании активного комплекса кроме исходных молекул принимает участие не входящее в стехиометрическое уравнение реакции вещество, находящееся с реагирующими молекулами в разных фазах. Активный комплекс, как правило, образуется на границе раздела фаз, являясь во многих случаях поверхностной системой хемосорбционного типа.

В каталитических реакциях, особенно гомогенных, в состав активного комплекса иногда входит одно из исходных веществ или один из продуктов реакции, и, таким образом, в ходе реакции происходит изменение концентрации катализатора. Такие процессы получили название автокаталитических.

Каталитические явления сложны и многообразны, поэтому общие определения требуют уточнения и детализации.

Поскольку концентрация активного комплекса составляет лишь малую долю от концентрации исходных веществ, даже ничтожное количество катализатора часто меняет кинетические свойства системы. Например, для заметного изменения скорости окисления сернистокислового натрия в вод-

ном растворе достаточно  $10^{-13}$  г-экв катализатора (сернокислой меди) на 1 л раствора.

Различные катализаторы могут образовывать с одними и теми же исходными веществами как однотипные, так и различно построенные активные комплексы. В последнем случае разница в конфигурациях активного комплекса может привести к изменению направления процесса и из одних и тех же исходных веществ могут образоваться различные продукты. Свойство катализаторов изменять направление процесса, особенно отчетливо проявляющееся, как будет показано ниже, в гетерогенных системах, называется селективностью.

Поскольку катализатор входит в состав лишь промежуточного соединения, термодинамическая возможность процесса определяется разностью уровней свободной энергии конечного и начального состояний. Таким образом, химический процесс в присутствии катализатора, идет в направлении минимума свободной энергии в системе, а катализатор лишь ускоряет (или замедляет) этот процесс, т. е. не способен смещать положения равновесия.

Катализ имеет огромное значение в технике и природе. Подбирая соответствующим образом катализаторы, можно осуществить процессы в желаемом направлении и с нужной скоростью. Область применения каталитических реакций в химической промышленности в настоящее время совершенно необозрима. Напомним лишь, что такие важные процессы, как производство серной кислоты, синтез аммиака, окисление аммиака до азотной кислоты и многие другие, являются каталитическими.

Можно утверждать, что без катализа вообще была бы невозможна жизнь. Достаточно сказать, что лежащий в основе жизнедеятельности процесс ассимиляции двуокиси углерода хлорофиллом растений является фотохимическим и каталитическим процессом. Простейшие органические вещества, полученные в результате ассимиляции, претерпевают затем ряд

сложных превращений, в химические функции живых клеток входит разложение и синтез белка, жиров, углеводов, синтез различных, часто весьма сложных молекул. Таким образом, клетка является своеобразной и весьма совершенной химической лабораторией, а если учесть, что все эти процессы каталитические – лабораторией каталитической. Катализаторами биологических процессов являются особые вещества – ферменты. Если сравнивать известные нам неорганические катализаторы с ферментами, то, прежде всего, поражает колоссальная каталитическая активность последних. Высокая специфичность и направленность действия, а также способность перерабатывать огромное количество молекул субстрата за короткое время при температуре существования живого организма и позволяет ферментам в достаточном количестве давать необходимые для жизнедеятельности соединения или уничтожать накапливающиеся в процессе жизнедеятельности бесполезные, а иногда и вредные продукты.

Из сказанного ясно, насколько важно знать строение и механизм действия биологических катализаторов. Этим вопросам посвящен раздел науки – биокатализ. Знание механизма действия ферментов позволяет, моделируя биологические системы, совершенствовать и обычные неорганические катализаторы. Кроме того, каталитическая активность ферментов широко используется в промышленности в разнообразных бродильных процессах.

## ГЛАВА 1

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КАТАЛИЗА

#### 1.1. Исторический обзор

История химии совершенно точно определяет не только год, но даже месяц рождения катализа как самостоятельного раздела научных знаний (в отличие от большинства разделов современной науки). В марте 1835 г. выдающийся шведский химик Йёнс Якоб Берцелиус, который по поручению Королевской академии наук многие годы составлял ежегодные обзоры достижений в области физических наук, представил в журнал *Jahresberichte für Chemie* свое очередное сообщение. В нем Берцелиус обратил внимание, в частности, на общность некоторых явлений (которые наблюдали до него другие ученые), состоявших в том, что ряд химических реакций между кажущимися инертными веществами может протекать в присутствии «третьего» вещества, названного им катализатором. Так, Х. Дэви обнаружил в 1817 г. способность нагретой платиновой проволоки способствовать образованию соединения оксида углерода и кислорода; Л. Тенар, открывший пероксид водорода, описал в 1818 г. его разложение под действием щелочей, оксида марганца и благородных металлов; Э. Дэви в 1820 г. показал, что, если смочить винным спиртом порошок металлической платины, образуется уксусная кислота; Э. Мичерлих в 1834 г. описал получение диэтилового эфира из спирта при добавлении к нему серной кислоты; нако-

нец, в 1833 г. из вытяжки ячменного солода был впервые выделен фермент диастаза, каталитическое действие которой пытался впоследствии объяснить, хотя и неудачно, Ю. Либих.

Примеры, которые были приведены в обзоре Берцелиуса, вовсе не исчерпывали все случаи известных в то время наблюдений каталитических эффектов и тем более – практику использования катализаторов. Получение вина путем сбраживания виноградного сока известно с библейских времен, когда ни сахар, ни спирт еще не были известны. Диэтиловый эфир впервые приготовили арабские алхимики, подействовав серной кислотой на спирт. Саму же серную кислоту получали при сжигании самородной серы в присутствии селитры, что было прообразом каталитического камерного способа ее производства. Здесь уместно упомянуть, что сам термин «катализ», хотя совсем в ином смысле, чем у Берцелиуса, впервые употребил А. Либавий в своем знаменитом труде «Алхимия» (1597 г.) – самом первом учебнике практической химии.

Особое место в истории катализа занимают две работы. Одна из них является, по-видимому, самой первой научной публикацией в области экспериментального катализа. В 1778 г. Дж. Пристли сообщил, что при пропускании паров спирта через раскаленную глиняную трубку образуется два различных продукта, одним из которых была, несомненно, вода, а вторым – некий газ с резким запахом. Вторая работа, по сути, была первым количественным экспериментом в области катализа. Академик Санкт-Петербургской академии наук К. С. Кирхгоф в 1812 г. выполнял, как сейчас мы сказали бы, «социальный заказ» на разработку «отечественного» способа получения сахара, который перестал поступать в Россию из-за континентальной блокады против Великобритании, введенной Наполеоном I. Подвергая гидролизу водную суспензию картофельного крахмала в присутствии минеральных кислот, Кирхгоф обнаружил (и это имело ключевое значение!), что количество кислоты до и после реакции остается

неизменным. Эта работа и была самым детальным образом проанализирована Берцелиусом в его обзоре, опубликованном в 1836 г.

Отдавая должное гениальному обобщению Берцелиуса, который увидел некую общую сущность в совершенно внешне непохожих каталитических процессах, протекающих в гомогенных и гетерогенных системах, а также при ферментативном катализе, необходимо все же заметить, что его огромный авторитет как общепризнанного «химика № 1» в европейском научном сообществе того времени сыграл отрицательную роль в становлении теории каталитического действия. Действительно, пытаясь объяснить природу каталитических явлений, Берцелиус ввел представление о «каталитической силе», которая «эмануруется катализатором и пробуждает в реагентах дремлющее в них сродство», но сам катализатор в реакцию не вступает. Представления о «каталитической силе», которую, по образному выражению Либиха, «нельзя ни попробовать, ни потрогать», были метафизическими, тем не менее, исторически именно эти представления первоначально легли в основу теории катализа. Берцелиусовская идея о «каталитической силе» эксплуатировалась учеными довольно долго – до начала XX в. Однако была вовсе не общепризнанной.

Почти одновременно с Берцелиусом великий английский физик М. Фарадей, изучая окисление водорода на металлической платине, пришел к выводу, что эта реакция происходит благодаря «сгущению» газов вблизи поверхности металла. Эта теория «сгущения» вполне может быть названа физической теорией катализа, поскольку она не включает в рассмотрение химическое взаимодействие с реагирующими веществами.

Пожалуй, самую смелую для того времени идею высказал швейцарский химик Шарль Гастар Де ла Рив, чья работа была опубликована в 1837 г. Рассматривая результаты опытов по окислению водорода на платине, он пришел к заключению, поразительным образом совпадающему с современными представлениями о механизме этой реакции, а именно, поверх-

ность платины сначала окисляется кислородом, а затем восстанавливается водородом с образованием воды.

Идея Де ла Рив казалась очень странной. Ведь главная особенность известных в то время гетерогенных катализаторов – металлов и оксидов, на которую, прежде всего, обращали внимание химики, заключалась в их кажущейся химической неизменности. Напротив, гомогенные катализаторы, такие как минеральные кислоты и щелочи, представляли собой активные химические соединения. Именно поэтому идея об образовании промежуточных соединений между реагентами и катализатором была совершенно естественной для гомогенного катализа, но казалась неприемлемой для катализа гетерогенного. Лишь столетие спустя, уже в 30-х гг. XX в., А. Н. Теренину (СССР) и Р. Эйшенсу (США) впервые с помощью спектральных методов удалось получить прямые экспериментальные доказательства того, что гетерогенные катализаторы также образуют на своей поверхности промежуточные соединения с реагирующими веществами.

Таким образом, именно дела Рива можно по праву считать основоположником современной химической теории катализа. Последовательными сторонниками химической теории катализа были выдающиеся химики Ю. Либих, В. Оствальд, Й. Брэнстед, П. Сабатье, В. Н. Ипатьев, Е. И. Шпитальский и другие ученые.

## **1.2. Катализ и научно-технический прогресс**

В основе большинства важнейших промышленных процессов нефтепереработки, нефтехимии, основного и тонкого органического и неорганического синтеза лежат каталитические технологии. В промышленно развитых странах вклад этих передовых технологий в ВВП составляет 20 – 25%, а если говорить о продукции собственно химической промышленности, здесь 80% обеспечивает именно катализ.

Более того, катализ сыграл решающую роль в судьбе нашей цивилизации на разных этапах ее развития. Приведем лишь три наиболее ярких и показательных примера. В начале XX в. перед человечеством встала реальная угроза голода, так как численность населения Земли росла гораздо быстрее, чем продукция сельского хозяйства. Кроме того, происходило катастрофическое истощение обрабатываемых земель, поскольку природные удобрения, такие как чилийская селитра, не могли компенсировать потерю почвой усваиваемого растениями азота. Кризисная ситуация была довольно быстро устранена, когда немецкими учеными Ф. Габером и К. Бошем был создан промышленный процесс синтеза аммиака на железных катализаторах, который до сих пор во всем мире является основным путем получения азотных удобрений. Вторым примером относится к 30-м гг. прошлого века, когда развитию автомобильного транспорта стал препятствовать острый дефицит высокооктанового бензина. Тогда химиком-технологом Ю. Гудри (США) были разработаны алюмосиликатные катализаторы крекинга, которые совершили переворот в переработке нефтяного сырья и позволили резко увеличить производство моторных топлив. Наконец, после Второй мировой войны, когда возможности традиционных конструкционных материалов – металлов, силикатов и дерева – оказались практически исчерпанными, появились промышленные катализаторы полимеризации этилена, предложенные К. Циглером (Германия) и Дж. Наттой (Италия). Сейчас просто невозможно представить себе нашу жизнь без полимерных материалов с самым широким спектром как конструкционного, так и функционального применения.

В наступившем XXI в. наши надежды на успешное решение двух наиболее острых глобальных проблем – экологической и тесно связанной с ней энергетической – мы в значительной степени возлагаем на каталитические технологии, такие как нейтрализация вредных и токсичных выбросов

промышленных предприятий и транспорта в окружающую среду, а также развитие водородной энергетики.

Таким образом, катализ играет очень важную роль в научной и технологической деятельности человека, направленной на производство как необходимых материалов, так и средств жизнеобеспечения. В то же самое время следует обратить особое внимание, что само возникновение и последующая эволюция земной биосферы были бы невозможны без участия катализаторов естественного происхождения, т.е. ферментов, которым природа поручила следить за всеми живыми организмами на Земле – от амёбы до *Homo sapiens*.

Все сказанное выше о катализе и каталитических процессах, как природных, так и созданных человеком, дает ключ к пониманию главной причины, по которой даже огромные совместные усилия ученых во многих странах – химиков, физиков, биохимиков и других специалистов – не привели к созданию общей теории катализа, которая позволяла бы прогнозировать, теоретически предсказывать каталитические свойства различных химических соединений и материалов. Дело в том, что общеизвестные теории катализа имеют «локальный» характер, равно как и другие, менее известные теоретические концепции, лишь качественно, хотя и весьма убедительно, могут объяснить сравнительно небольшой круг каталитических явлений, относящихся к гетерогенному катализу на массивных или нанесенных металлах, или только на полупроводниковых материалах.

Отсутствие общей теории каталитического действия, обладающей предсказательной силой, дало основание некоторым весьма авторитетным ученым заявлять, что катализ – это скорее искусство, а не наука. В известном смысле такое утверждение вполне справедливо, если иметь в виду, что почти все известные сейчас катализаторы были открыты либо случайно, либо интуитивно-эмпирическим путем. Достаточно напомнить хрестоматийный пример открытия ртутных катализаторов получения фталевого ан-

гидрида: случайно разбился ртутный термометр в колбе, где находился нафталин, пары которого сразу же окислились в ангидрид. Способность же алюмосиликатов вести каталитический крекинг была обнаружена при тестировании нескольких десятков простых и смешанных оксидов, и, как вспоминал сам Гудри, его сотрудники катализаторы «искали по всей таблице Менделеева».

Между тем более чем двухсотлетний опыт экспериментальных исследований в области катализа позволяет даже на феноменологическом уровне выявить некоторые закономерности, общие для всех каталитических реакций, которые находят простое и вполне естественное объяснение в рамках фундаментальных физико-химических законов.

### **1.3. Современное определение катализа**

По наиболее точному и полному определению, которое было дано выдающимся российским ученым академиком Г. К. Боресковым, «катализ — это инициирование или ускорение химических реакций в присутствии веществ (катализаторов), многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами и восстанавливающими свой химический состав после каждого цикла такого взаимодействия».

У этого определения есть две особенности. Первая из них — скорее историческая, чем концептуальная. Слова «инициирование ... химических реакций» отражают тот факт, что вслед за Берцелиусом многие химики считали, что роль катализатора сводится именно к возбуждению химического процесса. Лишь на рубеже XX в. благодаря трудам В. Оствальда, получившего в 1909 г. Нобелевскую премию по химии за работы, в том числе, и в области кислотного катализа, утвердился кинетический аспект этого явления — увеличение скорости химической реакции в присутствии катализатора.

#### 1.4. Типы катализаторов. Принципы их действия и основные характеристики

Катализаторы классифицируют, исходя из природы реакции, которую они ускоряют, их химического состава или физических свойств. По своим физическим свойствам катализаторы делятся на гомогенные и гетерогенные.

**Гетерогенные катализаторы** – это твердые вещества. Многие гетерогенные катализаторы содержат металлы. Некоторые металлы, особенно, относящиеся к VIII группе периодической системы элементов, обладают каталитической активностью сами по себе, типичный пример – платина. Но большинство металлов проявляют каталитические свойства, находясь в составе соединений; пример – глинозем (оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Отличительным свойством многих гетерогенных катализаторов является большая площадь их поверхности. Они пронизаны многочисленными порами, суммарная площадь поверхности которых иногда достигает  $500 \text{ м}^2$  на 1г катализатора. Во многих случаях оксиды с большой площадью поверхности служат подложкой, на которой в виде небольших кластеров осаждаются частички металлического катализатора. Это обеспечивает эффективное взаимодействие реагентов в газовой или жидкой фазе каталитически активным металлом. Особый класс гетерогенных катализаторов составляют цеолиты – кристаллические минералы группы алюмосиликатов (соединений кремния и алюминия). Хотя многие гетерогенные катализаторы обладают большой площадью поверхности, обычно они имеют лишь небольшое число активных центров, на долю которых приходится малая часть суммарной поверхности. Катализаторы могут терять свою активность в присутствии небольших количеств химических соединений, называемых каталитическими ядами. Эти вещества связываются с активными центрами, блокируя их.

**Гомогенные катализаторы** диспергированы в той же газовой или жидкой фазе, что и реагирующие вещества. Они имеют различную химическую природу – кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), основания ( $\text{NaOH}$ ), органические амины, металлы, чаще всего переходные ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ), в форме солей, металлоорганических соединений или карбониллов. К катализаторам также относятся ферменты – белковые молекулы, регулирующие биохимические реакции. Активный центр некоторых ферментов содержит атом металла ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  или  $\text{Mo}$ ). Металлосодержащие ферменты катализируют реакции с участием малых молекул ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ). Ферменты обладают очень высокой активностью, но работают только при определенных условиях, таких, в которых протекают реакции в живых организмах.

Принцип действия любых катализаторов основан на предположении о том, что любая химическая реакция будет протекать лишь при условии, если реагенты преодолеют энергетический барьер, а для этого они должны приобрести определенную энергию. Как известно, каталитическая реакция  $\text{X} \rightarrow \text{Y}$  состоит из ряда последовательных стадий. Для протекания каждой из них необходима энергия  $E$ , называемая энергией активации. Изменение энергии вдоль координаты реакции представлено на рисунке 1.1.

Рассмотрим сначала некаталитический, «тепловой» путь. Чтобы реакция смогла осуществиться, потенциальная энергия молекул  $\text{X}$  должна преодолеть энергетический барьер  $E_T$ . Каталитическая же реакция состоит из трех стадий. Первая – образование комплекса  $\text{X-Kat}$  (хемосорбция), энергия активации которой равна  $E_{адс}$ . Вторая стадия – перегруппировка  $\text{X-Kat} (r) \text{Y-Kat}$  с энергией активации  $E_{кат}$ , и наконец, третья – десорбция с энергией активации  $E_{дес}$ ;  $E_{адс}$ ,  $E_{кат}$  и  $E_{дес}$  много меньше  $E_T$ . Поскольку скорость реакции экспоненциально зависит от энергии активации, каталитическая реакция протекает значительно быстрее тепловой при данной температуре. Катализатор можно уподобить инструктору-проводнику, который ведет альпинистов (реагирующие молекулы) через горный хребет.

Он проводит одну группу через перевал и затем возвращается за следующей. Путь через перевал лежит значительно ниже того, который лежит через вершину (тепловой канал реакции), и группа совершает переход быстрее, чем без проводника (катализатора). Возможно даже, что самостоятельно группа вообще не смогла бы преодолеть хребет.

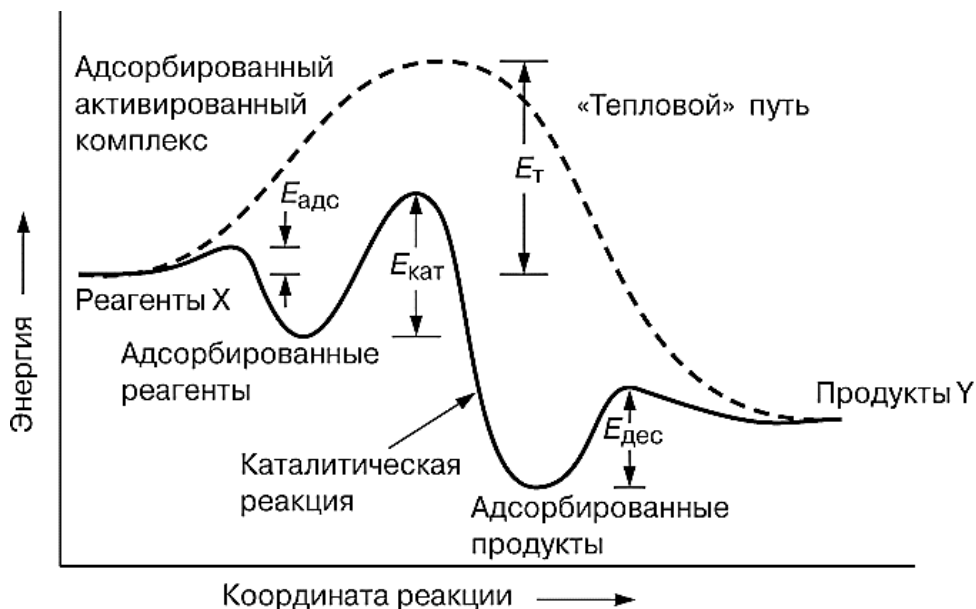


Рис.1.1. Изменение энергии реагентов при каталитическом и «тепловом» путях протекания реакции

К основным характеристикам катализатора относят активность, селективность и стабильность.

Под активностью понимают разность скоростей химических реакций в присутствии катализатора и без катализатора с учетом доли объема реакционного пространства.

Избирательность (селективность) действия катализатора в отношении определенного направления превращения равна скорости образования целевого продукта, делённой на суммарную скорость превращения основного реагирующего вещества по всем направлениям.

Стабильность катализатора характеризуется его способностью сохранять первоначальную активность и селективность во времени, т.е. иметь

достаточную продолжительность межрегенерационного цикла и общий срок службы.

Активность, стабильность и селективность катализаторов находятся в сложной зависимости от многочисленных факторов, которые будут описаны в разделе «Гетерогенный катализ».

### 1.5. Факторы, влияющие на скорость каталитической реакции

Важнейшими факторами, влияющими на скорость химической реакции, являются концентрация реагентов, температура, энергия активации, энтропия активации и катализаторы. Остановимся на характеристике каждого из этих факторов.

#### *Влияние концентрации*

Химические реакции можно подразделить на реакции соударения, требующие для своего осуществления столкновения двух или нескольких частиц, и реакции возбуждения, в случае которых молекула переходит в возбужденное состояние, поглощая энергию, а затем разрушается, образуя продукты реакции. Для обеих групп реакций повышение концентрации реагирующих веществ вызовет увеличение скорости реакции в результате увеличения абсолютного числа результативных столкновений или актов перехода молекул в возбужденное состояние. Количественно зависимость скорости реакции от концентрации определяется *законом действующих масс* (К.Гульдберг, П.Вааге, 1879г.): *для одностадийных реакций при постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Так, для одностадийной реакции:  $aA + bB = A_aB_b$  скорость реакции рассчитывается следующим образом:

$$r = k \cdot C_A \cdot C_A \dots C_A \cdot C_B \cdot C_B \dots C_B$$

$$(a \text{ раз}) \quad (b \text{ раз})$$

или

$$r = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (1.1)$$

где  $c$  – молярные концентрации реагентов,  $k$  – коэффициент пропорциональности, который не зависит от концентрации и называется константой скорости реакции. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ и от температуры; она численно равна скорости реакции при концентрациях реагентов, равных единице. Например, для одностадийной реакции:



Если реакция многостадийна, то закон действующих масс можно применить к каждой стадии процесса. При этом определяющее влияние на процесс будет иметь скорость самой медленной стадии. Отсюда следует, что стехиометрические коэффициенты уравнения реакции нельзя переносить в кинетическое уравнение скорости, если нет уверенности в том, что эта реакция протекает в одну стадию.

Если реакция гетерогенна, то скорость ее будет зависеть от площади поверхности соприкосновения веществ, участвующих во взаимодействии.

Так, для реакции  $mA(г) + nB(к) = A_mB_n(к)$

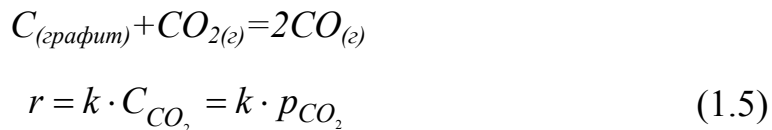
$$r = k \cdot C_A^m \cdot S_B \quad (1.3)$$

где  $S_B$  – поверхность вещества  $B$ , соприкасающаяся с газом  $A$ . Если  $S_B$  допустимо считать величиной постоянной, то уравнение закона действующих масс (кинетическое уравнение) примет следующий вид:

$$r = k \cdot C_A^m \quad (1.4)$$

Для реакций между газообразными веществами концентрации в кинетическом уравнении могут быть заменены парциальными давлениями ( $p$ ) соответствующих газов, так как давление газа прямо пропорционально за-

висит от его концентрации. Например, для реакции, которую можно рассматривать как одностадийную:



### ***Влияние температуры***

С повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекул. В результате увеличивается доля частиц, преодолевших энергетический барьер, определяемый энергией активации. Отсюда следует, что с повышением температуры скорость реакции должна возрасти. Влияние температуры на скорость реакции позволяет приблизительно оценить эмпирическое правило Вант-Гоффа (1884г.): *при повышении температуры на каждые 10°C скорость гомогенной реакции возрастает в одно и то же число раз*. В соответствии с правилом:

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (1.6)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции, зависящий от природы реагирующих веществ и принимающий для большинства реакций значения от двух до четырех.

Более строго температурная зависимость скорости реакции передается уравнением С. Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1.7)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $e$  – основание натурального логарифма;  $E_a$  – энергия активации процесса.

### ***Влияние энергии активации***

С увеличением энергии активации уменьшается доля частиц, преодолевающих энергетический барьер, что влечет за собой уменьшение скорости реакции. Поскольку температура слабо влияет на энергию активации, при расчетах ее величину можно считать постоянной. Влияние энергии активации на скорость реакции весьма существенно. Так, при стандартных условиях понижение энергии активации на 20 кДж влечет за собой увеличение константы скорости в 3000 раз, а на 100 кДж – в  $3 \cdot 10^{17}$  раз.

### ***Влияние энтропии активации***

Необходимым условием осуществления химического акта для реакций столкновения является надлежащая ориентация молекул в момент столкновения, позволяющая образоваться активированному комплексу. Например, для реакции  $A_2 + B_2 = 2AB$  активированный комплекс имеет форму, представленную на рисунке 1.2. Столкновение, показанное на рисунке 1.2, б будет благоприятствовать протеканию реакции, а на рисунке 1.2, в - нет.

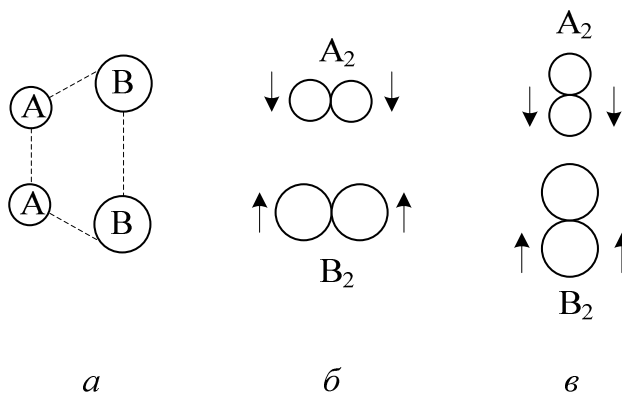


Рис.1.2. Благоприятное (б) и неблагоприятное (в) столкновение при образовании активированного комплекса (а)

Вероятность надлежащей ориентации взаимодействующих молекул характеризует энтропия активации  $S_a$ . Изменение этой характеристики в процессе реакции определяется следующим соотношением:

$$\Delta S_a = R \cdot \ln \frac{W_2}{W_1} \quad (1.8)$$

где  $W_1$  – число возможных ориентаций молекул,  $W_2$  – число ориентаций, благоприятствующих взаимодействию.

Величина  $\Delta S_a$  входит в предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса:

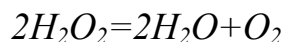
$$A = Z \cdot e^{\frac{\Delta S_a}{R}} \quad (1.9)$$

где  $Z$  - множитель, пропорциональный частоте столкновений взаимодействующих частиц при концентрациях, равных 1 моль/л. Для реакций столкновения  $W_2 < W_1$  и  $\Delta S_a < 0$ . Для реакций возбуждения  $W_2 = W_1$  и  $\Delta S_a = 0$ . С учетом энтропии активации уравнение Аррениуса принимает следующий вид:

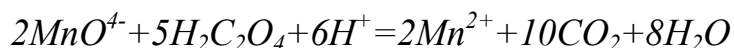
$$k = Z \cdot e^{\frac{\Delta S_a}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.10)$$

### ***Влияние катализатора***

Катализаторы могут как ускорять, так и замедлять химические процессы. Катализаторы, увеличивающие скорость реакции, называются положительными, а катализаторы, уменьшающие скорость реакции – отрицательными или ингибиторами. Например, для реакции



положительным катализатором является диоксид марганца  $MnO_2$ , а отрицательным – пирофосфат натрия  $Na_4P_2O_7$ . Иногда катализатором является один из продуктов реакции. Такое явление называется автокатализом. Например, реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия по уравнению:



непосредственно после смешивания растворов реагентов протекает весьма медленно, однако постепенно скорость процесса возрастает, достигает максимума, а затем начинает понижаться. Это явление связано с тем, что реакцию катализируют ионы  $Mn^{2+}$ , концентрация которых по мере протекания реакции возрастает.

По фазовому состоянию различают гомогенные и гетерогенные катализаторы. Гомогенный катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами; катализ в этом случае называют гомогенным катализом. Гетерогенный катализатор образует самостоятельную фазу. Изменение скорости реакции под действием гетерогенного катализатора, называется гетерогенным катализом; в этом случае процесс протекает на поверхности раздела фаз. Так, для реакции разложения пероксида водорода  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  является гомогенным катализатором, а  $\text{MnO}_2$  – гетерогенным. Механизм действия катализаторов (как гомогенных, так и гетерогенных) сводится к тому, что катализатор изменяет энергию активации процесса, понижая ее при положительном катализе и повышая при отрицательном.

Механизм гомогенного катализа объясняет теория промежуточных соединений, согласно которой катализатор вступает во взаимодействие с одним или несколькими реагентами, образуя интермедиаты, которые затем вступают в реакцию, сопровождающуюся освобождением катализатора.

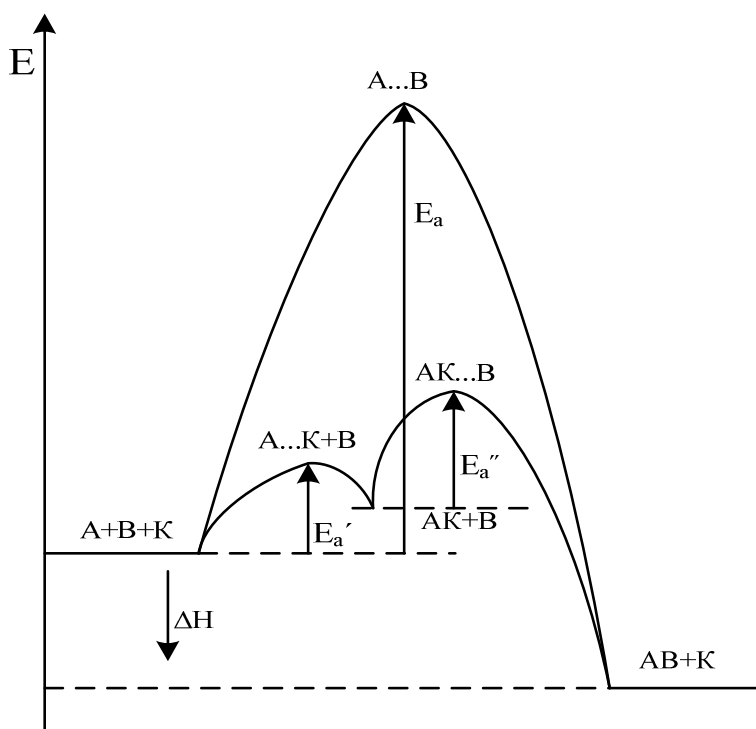
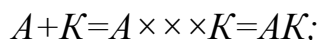
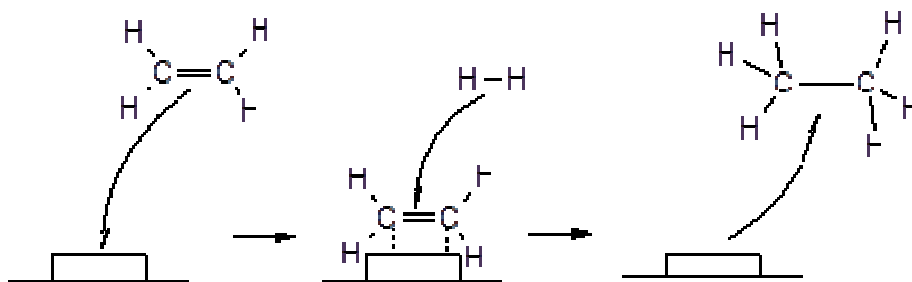


Рис.1.3. Механизм гомогенного катализа

Пусть реакция  $A+B=A \times \times \times B=AB$  характеризуется высокой энергией активации ( $E_a$ ) и протекает медленно. В присутствии катализатора К эта реакция осуществляется в две стадии:



Каждая стадия характеризуется своей энергией активации  $E_a'$  и  $E_a''$  соответственно. Если энергия активации каждой стадии меньше  $E_a$ , скорость реакции возрастет, и в системе будет иметь место положительный катализ. Путь такой реакции показан на рисунке 1.3. Если катализатор поведет реакцию по пути с большей энергией активации, то скорость реакции уменьшится (отрицательный катализ или ингибирование). Механизм действия гетерогенного катализатора более сложен и включает стадию адсорбции одного из веществ (субстрата) на активных центрах поверхности раздела фаз. При этом он определенным образом ориентируется по отношению к матрице катализатора. После взаимодействия реагентов образуется новое вещество, размер его молекулы не соответствует размеру активного центра катализатора. В результате продукт реакции десорбируется, освобождая место для новой молекулы реагента. Механизм действия гетерогенного катализатора реакции гидрирования этилена можно представить следующей схемой:



Вещества, усиливающие действие катализатора, называются промоторами (активаторами). Так, небольшая добавка сульфатов щелочных металлов значительно повышает активность  $V_2O_5$ , катализирующего окисление оксида серы(IV). В тоже время незначительные примеси некоторых ве-

ществ могут снижать или полностью подавлять активность катализатора. Такие вещества называют каталитическими ядами.

Биохимические процессы немыслимы без ферментативного катализа. Ферменты (энзимы) – это катализаторы биохимических реакций. Они имеют белковую природу, содержат активные центры, зачастую включающие катион металла, и характеризуются следующими признаками: высочайшей эффективностью (ускоряют реакции в миллионы раз); стереоселективностью (субстрат со строго определенной геометрией молекулы укладывается в нишу с активным центром фермента по принципу «ключ-замок»); субстратной избирательностью – фермент обслуживает строго определенные классы соединений и типы реакций.

### **1.6. Взаимодействие катализатора и реакционной среды**

При проведении гетерогенно-каталитических реакций катализатор подвергается воздействию не только со стороны целевых реагентов, но и со стороны реакционной среды в целом. Под воздействием среды в катализаторе могут изменяться:

- только поверхностные свойства;
- химический состав всего объема катализатора без образования новых фаз;
- химический состав с образованием новых фаз.

Изменение каталитических свойств поверхности происходит уже при самом акте адсорбции реагентов. Изменение химического состава без образования новых фаз заметно сказывается на каталитической активности. В оксидных полупроводниковых катализаторах это связано с обогащением или обеднением поверхности кислородом по сравнению со стехиометрическим составом. В кислотно-основных катализаторах – с изменением степени гидратации поверхностных атомов или молекул. Изменение фазового состава катализатора большей частью вызвано окислением или восстанов-

лением каталитических систем. При этом каталитические активности образующихся фаз могут различаться достаточно сильно.

Выяснено, что если реакции превращения фаз катализатора не являются промежуточными стадиями каталитической реакции скорость превращения фаз значительно меньше скорости основного процесса, то активность катализатора зависит от того, приближается ли температура реакции к рабочему значению со стороны более высоких или со стороны более низких температур. Это явление называют гистерезисом каталитической активности. Иногда взаимодействие катализатора с реакционной средой приводит к существенному понижению и даже к полному исчезновению каталитических свойств. Это явление может наблюдаться или при отравлении катализатора, или при блокировке поверхности катализатора. Под отравлением катализатора понимают специфическое действие небольшого количества некоторых веществ (каталитических ядов) по отношению к данному катализатору и данной реакции, которое приводит к существенному понижению скорости процесса, а в пределе и к его прекращению. Блокировка же приводит к недоступности поверхности катализатора для реагентов в результате либо отложения на ней примесей, либо при сильной хемосорбции одного из реагентов. В связи с этим блокировка неспецифична ни по отношению к катализатору, ни по отношению к реакции. Часто блокировка является обратимым процессом. Так, если на поверхности катализатора отлагаются углеродистые соединения, то их, чаще всего, можно удалить простым выжиганием. При отравлении часто наблюдается изменение структуры катализатора под действием яда. При ионном катализе яд связывает расположенные на поверхности катализатора активные ионы в малореакционные соединения. Например, при кислотном катализе все щелочные соединения являются ядами, так как их воздействие приводит к нейтрализации поверхностных кислотных центров. Более сложный механизм отравления наблюдается в случае электронного катализа на металлах

и полупроводниках. Металлы, особенно благородные, более чувствительны к действию ядов, чем оксидные полупроводниковые катализаторы. Каталитические яды по их действию на металлы обычно подразделяют на три группы:

- молекулы с неподеленными электронными парами;
- металлы или их ионы с неподеленными валентными d-электронами;
- молекулы с кратными связями.

Яды первой группы образуют с металлом прочную хемосорбционную связь, выключая его из каталитического акта. Яды второй группы специфичны по отношению к металлам подгруппы платины и благородным металлам из других (за исключением восьмой) групп. Они образуют при адсорбции прочные интерметаллические соединения. Яды третьей группы являются ядами лишь при добавке их к основным реагентам как конкурентные адсорбаты. Кроме того, адсорбированные яды могут изменять структуру поверхностной кристаллической решетки катализатора. Полупроводниковые катализаторы достаточно устойчивы к действию ядов, что можно частично объяснить тем, что в этих катализаторах уже имеется достаточное количество примесей и некоторое изменение их количества не приводит к существенным изменениям поверхностных и структурных свойств. Отравление катализатора иногда используют для увеличения его селективности, поскольку действие яда неодинаково сказывается на основных и побочных реакциях.

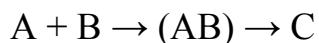
В процессе эксплуатации катализатора может происходить его дезактивация, несвязанная с процессами отравления и блокировки, например, при спекании частиц активного металлического компонента, нанесенного на носитель, при рекристаллизации активной фазы или при потере активных компонентов катализатора (например, унос компонентов газовым потоком с поверхности).

Как уже отмечалось, каталитические реакции по фазовому составу участников и катализаторы делят на гомогенные и гетерогенные. В случае если все участники (исходные и конечные продукты и сам катализатор) находятся в одной фазе, такие реакции называют гомогенными и катализ также будет гомогенным.

Примером гомогенных каталитических реакций являются этерификация и омыление сложных эфиров, катализируемые кислотами, разложение пероксида водорода под действием ионов в растворе, полимеризация олефинов в жидкой фазе под действием серной кислоты, инверсия сахарозы и др. Очень широко распространены гомогенные каталитические реакции в природе. Синтез белков и обмен веществ в биологических объектах совершаются в присутствии биокатализаторов, получивших название ферментов или энзимов.

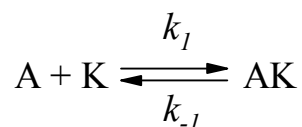
Химические процессы обычно идут через промежуточное активное состояние. В случае гомогенных каталитических реакций таким переходным состоянием является образование промежуточного соединения, чаще всего соединения одного из исходных веществ с катализатором. При этом ускорение процесса при участии катализатора в большинстве случаев происходит за счет меньшей энергии активации образования активированного комплекса с катализатором по сравнению с энергией активации образования активированного комплекса без катализатора.

Рассмотрим для примера бимолекулярную реакцию, проходящую в отсутствие катализатора по схеме:

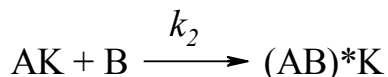


В присутствии ускоряющего катализатора  $K$  реакция будет протекать через ряд стадий по схеме:

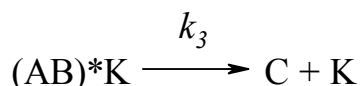
- образование промежуточного продукта  $AK$  в результате обратимого взаимодействия между катализатором и одним из исходных веществ



- образование активированного комплекса в результате взаимодействия промежуточного продукта АК со вторым компонентом реакции



- образование конечных продуктов и регенерация катализатора



Стоит сказать, что для некаталитического процесса изменение потенциальной энергии в ходе реакции имеет уже известный вид (рис. 1.4).

В каталитическом процессе вначале происходит образование промежуточного вещества, в результате чего потенциальная энергия системы будет отличаться от исходного состояния на теплоту образования вещества АК; затем образуется активированный комплекс  $(AB)^*K$  (энергия которого соответствует высоте потенциального барьера), после чего распад  $(AB)^*K$  приводит к конечному состоянию по энергии, совпадающим с таковым для некаталитического процесса. В случае если переход от активированного комплекса в отсутствие катализатора к активированному комплексу, возникающему в ходе каталитического процесса, является экзотермическим, то есть



то энергия активации каталитического процесса будет на  $\Delta E$  меньше энергии активации процесса, протекающего в отсутствие катализатора (рис. 1.4).

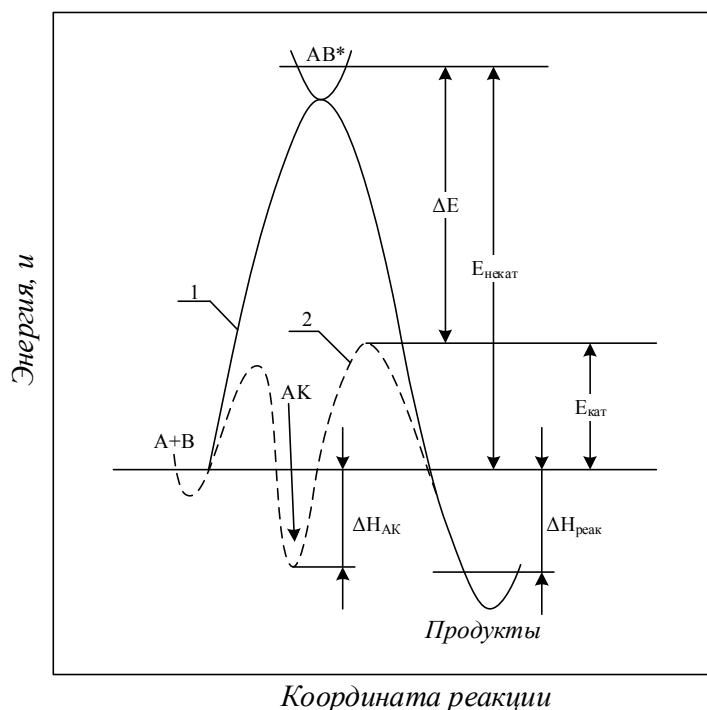


Рис. 1.4. Потенциальные кривые для некаталитического (1) и гомогенно-каталитического (2) процесса

Энергия активации при использовании активных катализаторов снижается по сравнению с энергией активации процесса, протекающего в отсутствие катализатора примерно на 40 кДж/моль и больше. По этой же причине при температуре 300К скорость каталитической реакции больше скорости реакции в отсутствие катализатора примерно  $2,5 \cdot 10^8$  раз.

Образование активированного комплекса с участием катализатора из активированного комплекса, возникающего в ходе реакции и в отсутствие катализатора, должно быть экзотермическим процессом. В противном случае будет иметь место отрицательный катализ.

Используя принцип стационарности для представленной выше схемы гомогенного каталитического процесса можно вывести общее уравнение скорости:

$$r = \frac{dc}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [A] \cdot [B]}{k_2 + k_3 \cdot [B]} \cdot [K] \quad (1.11)$$

где  $r$  – инвариантная скорость гомогенной каталитической реакции,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  – константы скорости первой, второй и третьей стадий.

***Вопросы для самостоятельного повторения материала***

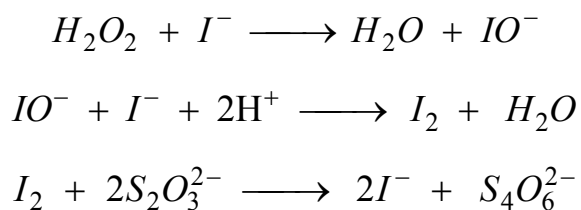
1. Кто является основоположником современной теории катализа
2. Почему нет до настоящего времени общей теории катализа?
3. Приведите современное определение катализа.
4. Какие типы катализаторов вы знаете? Приведите примеры.
5. На чем основаны принципы действия катализаторов?
6. Какие факторы влияют на скорость каталитических реакций?
7. Каким уравнением описывается зависимость скорости реакции от температуры? Поясните это уравнение.
8. Как влияет энергия активации и энтропия на скорость реакции?
9. Приведите уравнение Аррениуса и объясните величины, входящие в него.
10. Объясните роль катализатора в химическом процессе.
11. В чем заключается взаимодействие катализатора с реакционной средой?
12. Напишите общее уравнение скорости. Поясните его.

## ГЛАВА 2

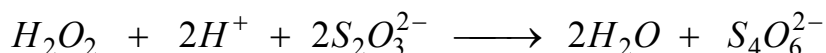
### ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

#### 2.1. Механизмы гомогенного катализа

Каталитические реакции протекают по циклическому маршруту, т.е. по маршруту, состоящему из нескольких последовательных или последовательно-параллельных стадий, в результате которых один из компонентов – катализатор, расходуемый в первой стадии, вновь регенерируется в последней стадии. Остальные компоненты исходной реакционной смеси – субстраты каталитической реакции – в результате этого циклического маршрута превращаются в продукты реакции. Например, окисление тиосульфат иона перекисью водорода, которое катализируется ионами  $I^-$ , протекает по схеме:

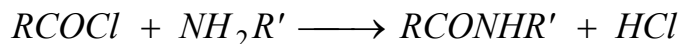


(вторая и третья стадии, по-видимому, не являются элементарными). Эта схема представляет собой циклический маршрут с итоговым уравнением

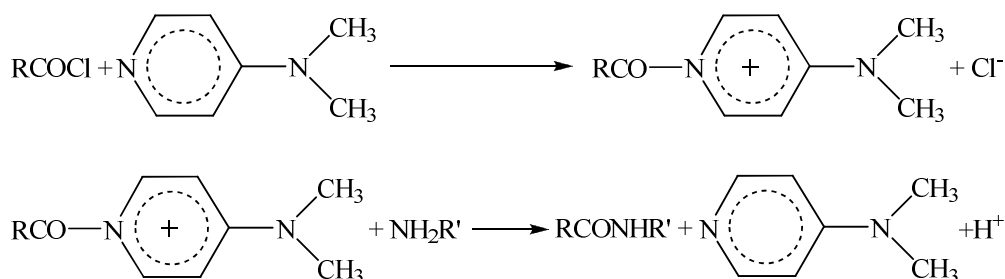


в двух первых стадиях которого катализатор расходуется, а в последней снова регенерируется.

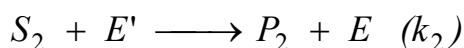
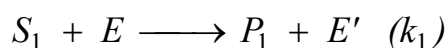
В качестве второго примера можно привести реакцию хлорангидридов карбоновых кислот с ароматическими аминами.



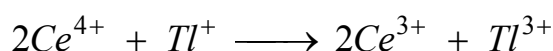
Она может быть существенно ускорена добавлением диметиламинопиридина. Это ускорение связано с возникновением циклического маршрута, приводящего к превращению субстратов в продукт реакции – амид – и к регенерации диметиламинопиридина



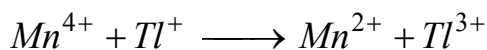
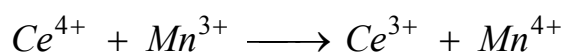
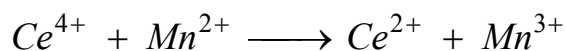
Общим в приведенных примерах является то, что в первой части маршрута один из субстратов реагирует с катализатором Е с образованием продукта превращения катализатора Е', а во второй части маршрута продукт превращения катализатора взаимодействует со вторым субстратом, превращая его в продукт реакции, с одновременной регенерацией катализатора.



Такой механизм катализа часто встречается в окислительно-восстановительных реакциях, и роль катализатора в этом случае сводится к созданию нового, более эффективного пути переноса электрона от восстановителя к окислителю. Наиболее отчетливо это видно на примере катализа реакций переноса электронов между ионами. Например, реакция идет очень медленно, так как требует одновременного участия трех ионов.



Добавление ионов  $Mn^{2+}$  резко ускоряет процесс в результате возникновения маршрута, состоящего только из бимолекулярных



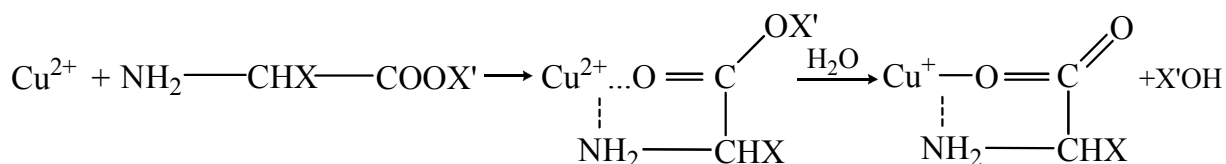
Реакция с диметиламинпиридином представляет собой нуклеофильное замещение при карбонильном атоме С. В данном случае более сильный, чем ароматический амин, нуклеофил – диметиламинопиридин – обеспечивает быстрое превращение хлорангидрида в ацилдиметиламинопиридилий-катион, который благодаря наличию положительного заряда обладает высокой электрофильностью и легко атакуется амином. Такой тип катализа известен как *нуклеофильный катализ*.

Второй, наиболее распространенный механизм действия катализаторов включает в качестве первой стадии обратимое взаимодействие одного или нескольких субстратов с катализатором с образованием комплекса катализатор – субстрат. Так протекает катализ химических превращений ионами металлов и их координационными соединениями катализ ферментами. К этому же типу можно отнести катализ кислотами, поскольку он включает, как правило, присоединение протона к одному из субстратов, что можно рассматривать как образование комплекса протон – субстрат.

Комплексообразование может приводить к нескольким различным эффектам, обеспечивающим ускорение реакции.

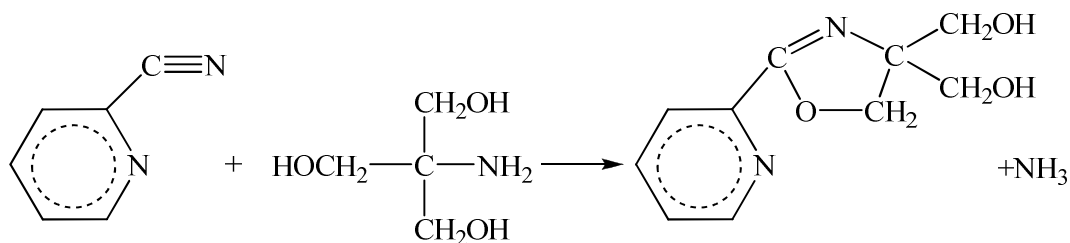
1. В комплексе с катализатором может происходить существенное перераспределение электронной плотности в молекуле субстрата, приводящее к изменению его реакционной способности. Например, присоединение к субстрату протона или образование субстратом координационной связи с ионом металла повышает электрофильность субстрата, делая возможным взаимодействие его с относительно слабыми нуклеофильными реагентами.

Так, ионы  $\text{Cu}^{2+}$  являются эффективными катализаторами гидролиза эфиров аминокислот. Это прежде всего связано с тем, что последние образуют хелатный комплекс с ионом  $\text{Cu}^{2+}$ , в котором положительный заряд иона  $\text{Cu}^{2+}$  поляризует связь  $\text{C}=\text{O}$  и облегчает нуклеофильную атаку молекулы воды на электрофильный атом углерода:

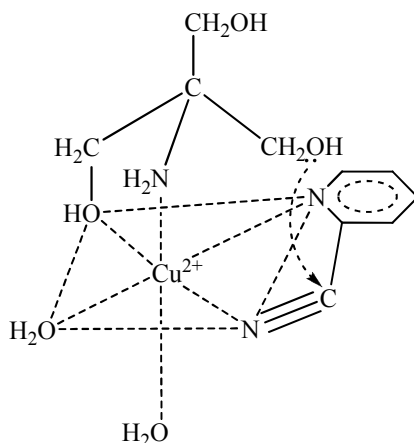


Поскольку ион металла при образовании координационной связи выступит как электрофильный компонент, этот тип катализа получил название *электрофильного катализа*.

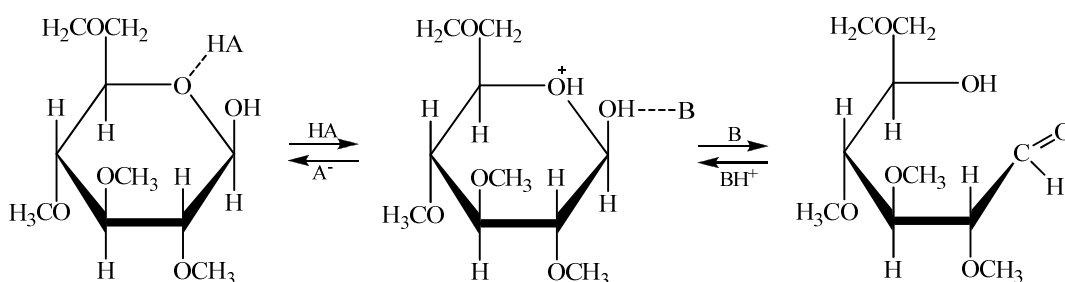
2. Если в образовании комплекса участвуют две молекулы субстрата, катализатор обеспечивает их пространственное сближение, благоприятное для протекания реакции. Например, ионы меди катализируют реакцию между нитрилом изоникотиновой кислоты и трис(оксиметил)-аминометаном (трисом), описываемую стехиометрическим уравнением.



Основными факторами при этом являются поляризация связи  $\text{C}=\text{N}$  в нитриле, облегчающая нуклеофильную атаку на атом (в результате этого ионы  $\text{Cu}^+$  являются катализаторами щелочного гидролиза нитрила), и одновременная координация обоих субстратов, обеспечивающая в лимитирующей стадии процесса атаку  $\text{OH}$ -группы триса на поляризованный атом  $\text{C}$  нитрила (замыкание цикла с отщеплением аммиака происходит, по-видимому, в последующих стадиях, возможно, уже вне комплекса; стрелкой показано направление атаки атома  $\text{O}$  триса на атом  $\text{C}$  нитрила).

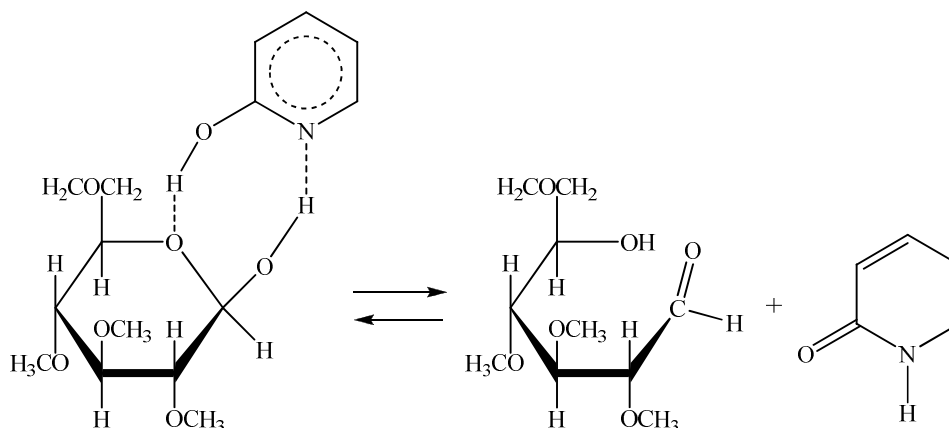


3. Помимо чисто пространственного эффекта сближения реагирующих групп, образование комплекса с катализатором может облегчить синхронное протекание разрыва и образования нескольких новых связей, необходимое для превращения молекул субстратов молекулы продуктов. Например, это имеет место, когда для протекания реакции необходимо синхронное каталитическое участие и кислотной и основной групп. Так, превращение циклической формы 2,3,4,6-тетраметилглюкозы в открытую форму включает протонирование атома кислорода в цикле, расщепление связи C—O, синхронную передачу протона какому-либо основанию и образование двойной связи C=O. Обращение процесса может привести к изменению конфигурации при атоме C2 циклической формы (реакция мутаротации):

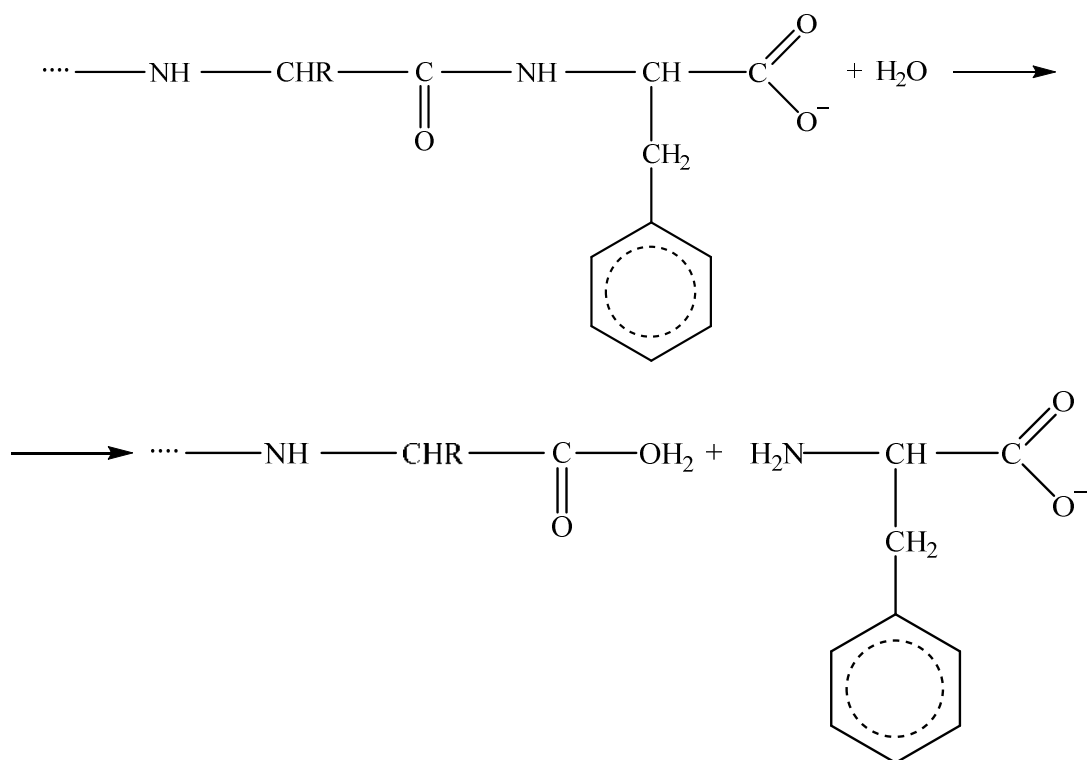


Реакция катализируется эквимольной смесью фенола (кислота HA) и пиридина (основание B). Учитывая, что образовавшийся в комплексе катион пиридиния (BH<sup>+</sup>) должен передать протон фенолят-иону (A<sup>-</sup>), легко видеть, что в этой реакции разрываются четыре связи и образуются четыре новые связи. Гораздо более эффективным катализатором реакции мутаро-

тации является  $\alpha$ -оксипиридин, несмотря на то, что ОН-группа в этом соединении, выполняющая роль донора  $H^+$ , менее кислая, чем ОН-группа фенола, а атом азота в  $\alpha$ -оксипиридине, выполняющий роль акцептора протона, менее основен, чем в пиридине. Это случай бифункционального катализа. Протонирование атома кислорода циклической формы тетраметилглюкозы, разрыв связи С—О и отщепление протона от гидроксильной группы при атоме С с образованием двойной связи протекают синхронно в восьмицентровом циклическом активированном комплексе:



Наиболее полно и совершенно все перечисленные факторы, обеспечивающие воздействие катализатора на субстраты, используются в биологических катализаторах – ферментах. В настоящее время в результате успешного развития рентгеноструктурного анализа белков установлена полная пространственная структура ряда ферментов и их комплексов с субстратами. В качестве примера приведена схема взаимодействия фермента карбоксипептидазы с субстратом. Карбоксипептидаза катализирует отщепление С-концевой аминокислоты от пептидной цепи, причем наиболее эффективно отщепляются кислоты, содержащие гидрофобные ароматические остатки:



На схеме изображен концевой фрагмент расщепляемой полипептидной цепи функциональные группы фермента, принимающие то или иное участие в каталитическом процессе. Два имидазольных кольца (остатки аминокислоты гистидина) и карбоксильная группа остатка глутаминовой кислоты координированы с ионом цинка, заряд которого тем самым наполовину нейтрализован. Протонированная гуанидиновая группа (остаток аминокислоты аргинина) взаимодействует с ионизованной концевой карбоксильной группой субстрата. Этот же концевой аминокислотный остаток связан своим ароматическим кольцом с тремя гидрофобными радикалами фермента (остатки аминокислот из олейцина, тирозина и глутамина).

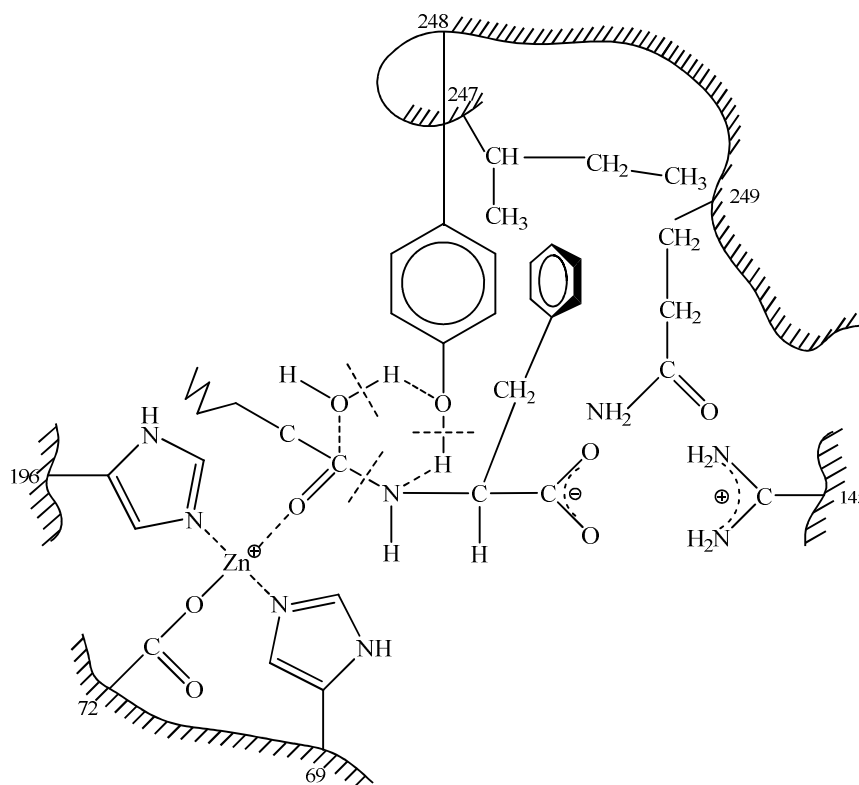


Схема активного центра фермента карбоксипептидазы: показаны фрагменты пептидной цепи с функциональными боковыми группами; цифры обозначают порядковые номера остатков аминокислот, которым принадлежат эти функциональные группы; молекула субстрата изображена с утолщенными связями; в шестичленном активированном комплексе штрихами показаны образующиеся связи, а сплошными линиями – разрывающиеся связи.

В результате этих взаимодействий, которые закрепляют в двух точках С-концевой остаток субстрата, пептидная связь в случае, если С-концевая аминокислота представляет собой L-изомер, оказывается направленной на каталитический центр фермента, представленный ионом цинка и окси группой тирозина. Поляризация связи C=O ионом цинка облегчает нуклеофильную атаку молекулы воды на электрофильный атом С. Участие окси группы тирозина обеспечивает синхронное протекание разрыва трех связей и образования трех новых связей в циклическом шестичленном активированном комплексе.

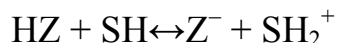
На этом примере видны некоторые важнейшие черты, свойственные большому числу ферментов. Во-первых, катализатор имеет как бы два центра – *связывающий (контактный)* и собственно *каталитический*. Один из них, представленный в рассмотренном случае протонированной гуанидиновой группой и тремя гидрофобными радикалами, обеспечивает образование комплекса фермент – субстрат (связывание субстрата ферментом), в результате чего расщепляемая связь ориентируется на каталитический центр. Собственно каталитический центр представлен в рассмотренном случае ионом цинка и оксигруппой тирозина. Во-вторых, на этом примере видны структурные основы высокой специфичности ферментов, в частности стереоспецифичности. Так, если бы С-концевая аминокислота была о-изомером, то в рассматриваемом случае в сторону каталитического центра оказался бы направленным атом Н, а не группа  $\text{—NH—CO—}$ , и каталитический процесс не смог бы произойти. Из изложенного ясно также, почему фермент катализирует разрыв пептидной связи именно С-концевой аминокислоты и имеет преимущественное сродство к остаткам ароматических аминокислот. Действительно, именно взаимодействие заряда концевой карбоксильной группы и наличие гидрофобного ароматического остатка обеспечивает взаимодействие субстрата с контактными центрами фермента, которое обеспечивает нужную ориентацию гидролизующейся связи относительно каталитического центра.

## 2.2. Кислотно-основный катализ

Такой катализ осуществляется посредством кислот и оснований. Принципиально схема кислотно-основного катализа не отличается от нуклеофильного, но есть и достаточно существенные различия. Они, в основном, связаны с тем, что протонные кислоты и основания находятся в растворах

в разных формах, которые в той или иной степени участвуют в катализе. Рассмотрим механизм такого катализа на примере кислотного.

Одноосновная протонная кислота, находящаяся в реакционной массе, обменивается протоном с растворителем по равновесной реакции:



где HZ – кислота; SH – растворитель;  $Z^-$  – сопряженное основание кислоты;  $SH_2^+$  – ион лиония.

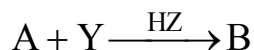
Константа этого равновесия представляет собой константу диссоциации кислоты

$$K_C = \frac{[SH_2^+][Z^-]}{[HZ][SH]}, \quad (2.1)$$

а отношение концентрации протонов к общей концентрации катализато-

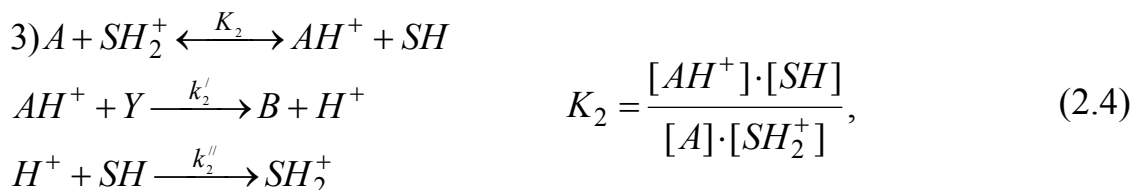
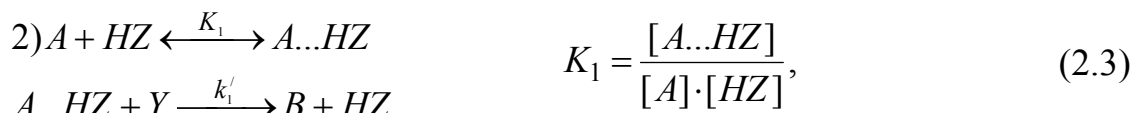
ра ( $c_K$ )  $\alpha = \frac{[SH_2^+]}{c_K}$ , носит название *степени диссоциации*.

Когда кислотный катализ осуществляется одновременно ионом лиония, недиссоциированными формами кислоты и растворителя, то говорят об общем кислотном катализе. Если катализатором является только  $SH_2^+$ , то речь идет о специфическом кислотном катализе. Активация одного из исходных веществ происходит за счет передачи протона реагенту или за счет образования комплекса реагента с недиссоциированной формой катализатора или растворителя. Эти процессы обычно протекают как быстро устанавливающиеся равновесия. Активированная форма реагента медленно взаимодействует со вторым участником процесса. Для реакции



рассмотрим схему общего кислотного катализа:





Скорость образования продукта можно записать следующим образом:

$$r_B = k'_1 \cdot [A...HZ] \cdot [Y] + k'_2 \cdot [AH^+] \cdot [Y] + k'_3 \cdot [A...SH] \cdot [Y] \quad (2.6)$$

Обычно скорости установления равновесий существенно превышают скорости образования продуктов, поэтому воспользуемся квазиравновесным методом:

$$\begin{aligned} [A...HZ] &= K_1 \cdot [A] \cdot [HZ]; \\ [AH^+] \cdot [SH] &= K_2 \cdot [A] \cdot [SH_2^+]; \\ [A...SH] &= K_3 \cdot [A] \cdot [SH]. \end{aligned}$$

и

$$r_B = \left( k'_1 \cdot K_1 \cdot [HZ] + k'_2 \cdot K_2 \cdot \frac{[SH_2^+]}{[SH]} + k'_3 \cdot K_3 \cdot [SH] \right) \cdot [A] \cdot [Y]. \quad (2.7)$$

Так как кислоту, как катализатор, добавляют в небольших количествах, то можно считать, что  $c_{SH} = [SH] \approx \text{const}$  и включить ее концентрацию в состав констант:

$$r_B = (k'_1 \cdot K_1 \cdot [HZ] + k'_2 \cdot K_{21} \cdot [SH_2^+] + k'_3 \cdot K_{31}) \cdot [A] \cdot [Y]. \quad (2.8)$$

Степень диссоциации кислоты определяется выражением

$$\alpha_K = \frac{[H^+]}{c_{HZ}} = \frac{[SH_2^+]}{c_{HZ}} \text{ и } [SH_2^+] = \alpha_K c_{HZ}; [HZ] = (1 - \alpha_K) \cdot c_{HZ} \quad (2.9)$$

Тогда итоговое уравнение имеет следующий вид:

$$r_B = [k'_1 \cdot K_1 \cdot (1 - \alpha_K) \cdot c_{HZ} + k'_2 \cdot K_{21} \cdot \alpha_K \cdot c_{HZ} + k'_3 K_{31}] \cdot [A] \cdot [Y]. \quad (2.10)$$

Степень диссоциации кислоты можно рассчитать, зная константу диссоциации ( $K'_c$ ):

$$K_C = \frac{[Z^-] \cdot [SH_2^+]}{[HZ] \cdot [SH]} \text{ или } K'_C = \frac{[Z^-] \cdot [SH_2^+]}{[HZ]} = \frac{\alpha_K^2 \cdot c_{HZ}}{1 - \alpha_K}; \quad (2.11)$$

$$\alpha_K = -\frac{K'_C}{2 \cdot c_{HZ}} + \sqrt{\left(\frac{K'_C}{2 \cdot c_{HZ}}\right)^2 + \frac{K'_C}{c_{HZ}}}. \quad (2.12)$$

Рассмотрим частные случаи:

1)  $\alpha_K \ll 1$

$$r_B = [k'_1 \cdot K_1 \cdot c_{HZ} + k'_3 \cdot K_{31}] \cdot [A] \cdot [Y] = k_{H_1} \cdot [A] \cdot [Y]; \quad (2.13)$$

2)  $\alpha_K \gg 1$

$$\begin{aligned} r_B &= [k'_1 \cdot K_1 \cdot c_{HZ} + k'_3 \cdot K_{31}] \cdot [A] \cdot [Y] = k_{H_1} \cdot [A] \cdot [Y]; \\ r_B &= [k'_2 \cdot K_{21} \cdot c_{HZ} + k'_3 \cdot K_{31}] \cdot [A] \cdot [Y] = k_{H_2} \cdot [A] \cdot [Y]; \end{aligned} \quad (2.14)$$

где  $r_B = k'_1 \cdot K_1 \cdot c_{HZ} + k'_3 \cdot K_{31}$ ;  $k_{H_2} = k'_2 \cdot K_{21} \cdot c_{HZ} + k'_3 \cdot K_{31}$ .

Если речь идет о специфическом кислотном катализе, то в итоговом уравнении остается только второе слагаемое и

$$r_B = k'_2 \cdot K_{21} \cdot \alpha_K \cdot c_{HZ} \cdot [A] \cdot [Y] = k_H \cdot [A] \cdot [Y], \quad (2.15)$$

где  $k_{H_2} = k'_2 \cdot K_{21} \cdot c_{HZ} \cdot \alpha_K \cdot c_{HZ}$ .

Зависимость наблюдаемых констант от концентрации кислоты представлена на рис. 2.1. Экспериментальную зависимость для  $\alpha_K \ll 1$  можно обосновать, используя уравнение, связывающее степень диссоциации слабой кислоты с ее концентрацией. Продифференцировав его по  $c_{HZ}$ , можно проанализировать поведение степени диссоциации с возрастанием концентрации слабой кислоты:

$$\frac{d\alpha_K}{dc_{HZ}} = \frac{K'_C}{2 \cdot c_{HZ}^2} \left[ 1 - \frac{\left( 1 + \frac{K'_C}{2} \right)}{\sqrt{\left( \frac{K'_C}{2 \cdot c_{HZ}^2} \right) + \frac{K'_C}{c_{HZ}}}} \right]. \quad (2.16)$$

С ростом  $c_{HZ}$  (а при постоянной температуре  $K'_C \approx \text{const}$ ) уменьшается знаменатель второго слагаемого и, соответственно, разность, стоящая в скобке. Кроме того, множитель перед скобкой также уменьшается с ростом концентрации кислоты. Все это приводит к тому, что с повышением  $c_{HZ}$  наклон кривой  $\alpha - c_{HZ}$  уменьшается.

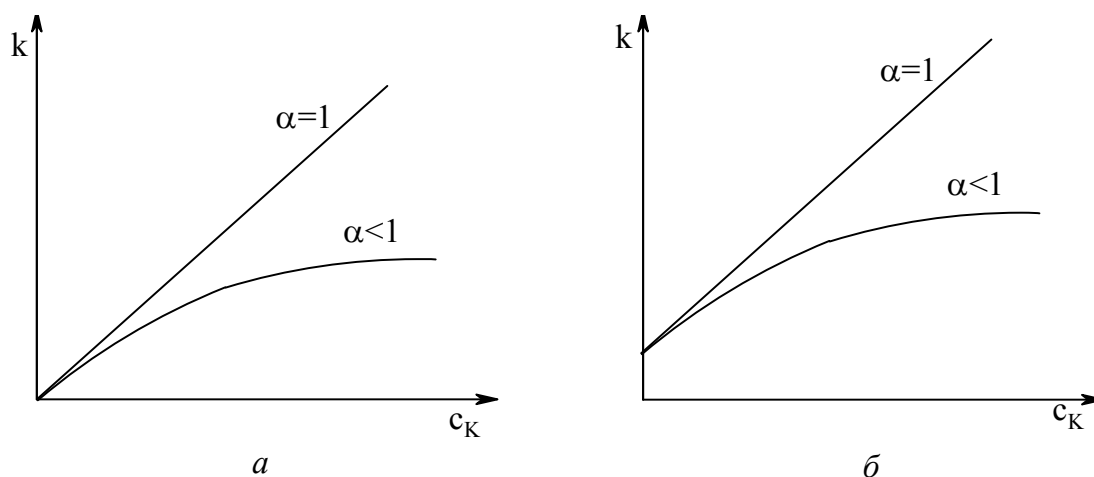
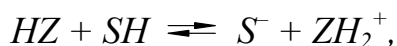


Рис. 2.1. Зависимость наблюдаемой константы от общей концентрации кислоты:

*a* – при специфическом катализе; *б* – при общем катализе

Очевидно, в конкретном растворителе величина константы  $k_1$  не зависит от природы применяемой кислоты, а  $k_2$  меняется с заменой катализатора.

Аналогичные зависимости могут быть получены и для основного катализа, только в системе будет осуществляться равновесие



где  $HZ$  – основание;  $SH$  – растворитель;  $S^-$  – ион лиата;  $ZH_2^+$  – сопряженная кислота основания.

Общий основной катализ будет происходить за счет реакций с участием  $HZ$ ,  $SH$  и  $S^-$ , специфический – с участием только лиат-аниона.

### 2.3. Металлокомплексный катализ

Активация реагентов при металлокомплексном катализе осуществляется за счет взаимодействия с соединениями металлов (как правило, переходных). Чаще всего такое взаимодействие включает стадию образования промежуточного комплекса с участием d-орбиталей металла. Обычно превращения реагентов или их активация происходят в координационной сфере металла-катализатора. Основные особенности, отличающие металлокомплексный катализ от прочих областей гомогенного катализа, это многостадийность схем механизмов и большое количество комплексов, образующихся в течение процессов. Комплексы, центральным ионом которых является ион переходного металла, в качестве лигандов могут включать молекулы всех реагентов и продуктов реакции, а также промежуточные нестабильные частицы. Каждый из этих комплексов может в той или иной степени ускорять реакцию или, напротив, дезактивировать катализатор.

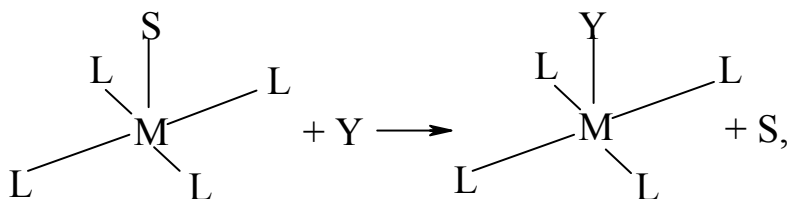
Рассмотрим ряд наиболее часто встречающихся механизмов металлокомплексного катализа.

#### *Диссоциация, присоединение и замещение лигандов*

- диссоциация молекулы соли металла с выделением активированной молекулы лиганда, в дальнейшем выступающей как реагент  $MX \rightarrow M + X$ :

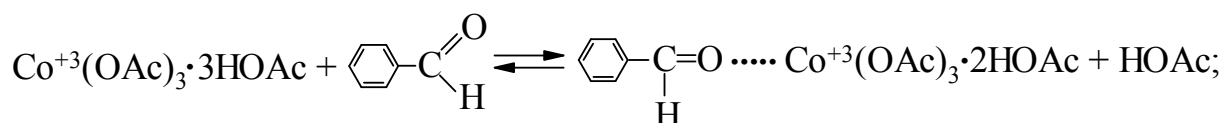


- введение молекулы реагента Y в координационную сферу металла M за счет обмена с молекулой растворителя S, занимающей координационное место



где L – лиганд.

При протекающей в уксусной кислоте (HOAc) реакции ацетата трехвалентного кобальта с бензальдегидом образуется комплекс:



- обмен лиганда на молекулу реагента (другой лиганд) в координационной сфере металла  $\text{L}_n\text{MX} + \text{Y} \rightarrow \text{L}_n\text{MY} + \text{X}$ :

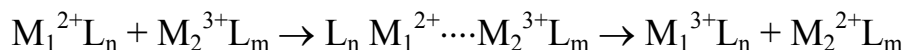


Этот механизм может быть диссоциативным (первая стадия –  $\text{L}_n\text{MX} \rightleftharpoons \text{L}_n\text{M}^+ + \text{X}^-$  и далее  $\text{L}_n\text{M}^+ + \text{Y}^- \rightarrow \text{L}_n\text{MY}$ ) и ассоциативным (через переходное состояние  $\text{Y} \cdots \text{L}_n\text{M} \cdots \text{X}$ ). В первом случае кинетика процесса подчиняется закону первого порядка  $r = k[\text{L}_n\text{MX}]$ , во втором – второго порядка  $r = k[\text{L}_n\text{MX}][\text{Y}]$ .

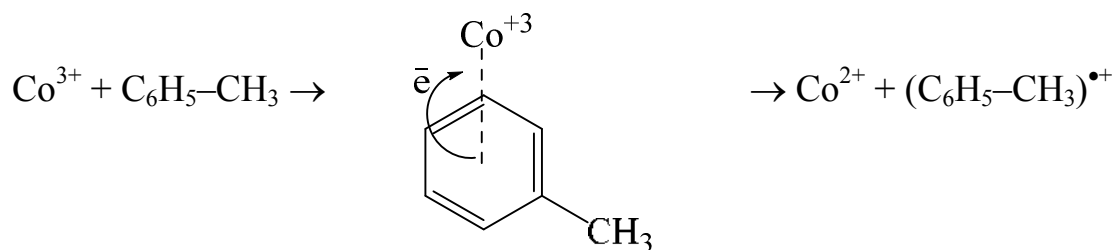
### *Перенос электрона*

Процесс может происходить с участием двух комплексов металлов или как перенос электрона между ионом металла и органической молекулой. В данном случае можно говорить о реакциях окисления-восстановления. Если он осуществляется между двумя центральными ионами через общий лиганд, то говорят о внутрисферном переносе, если общий лиганд отсутствует, то – о внешнесферном:

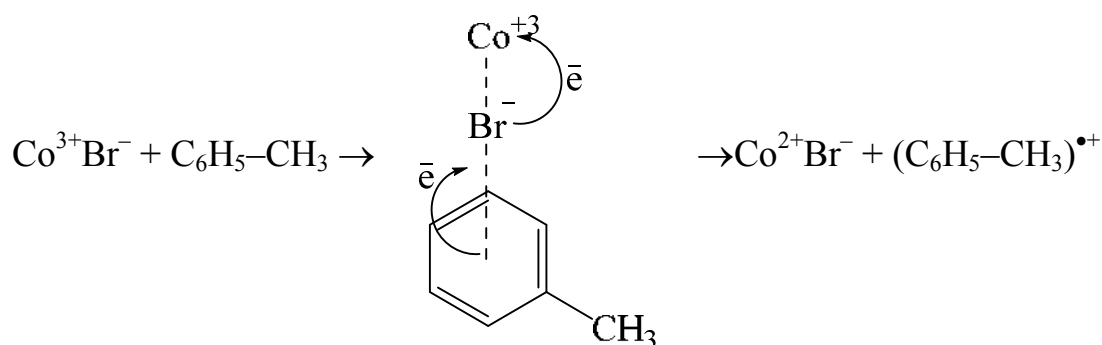
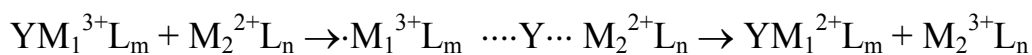
- внешнесферный перенос электрона



или



• внутрисферный перенос

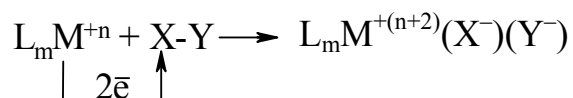


В результате частичного или полного переноса электрона реагент активируется.

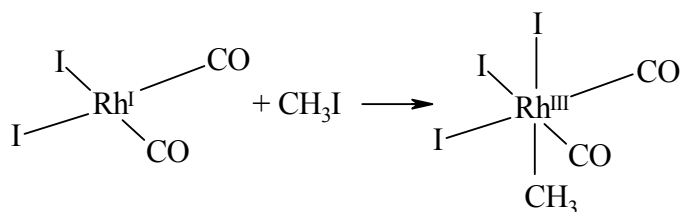
**Диссоциативная координация молекул X–Y с разрывом  $\sigma$ -связи**

В данном случае происходит разрыв связи в молекуле исходного вещества, что приводит к образованию активных частиц, которые могут оставаться в координационной сфере металла. Эти реакции происходят с изменением степени окисления центрального иона или без него.

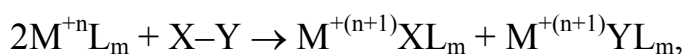
• окислительное присоединение



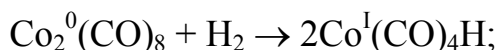
Такое присоединение возможно, если ион металла может изменить валентность на две единицы. При этом молекула реагента превращается в два аниона:



• гомолитическое присоединение. Такое присоединение происходит с участием двух атомов металлов (атомы могут входить и в один биядерный комплекс). Молекула реагента претерпевает гомолитический разрыв ковалентной связи, образующиеся лиганды входят в координационную сферу центрального иона:



примером может служить реакция октакарбонила кобальта с водородом:



• гетеролитическое присоединение, происходящее с заменой лиганда в координационной сфере металла. Валентность металла при этом не изменяется:

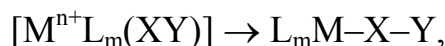


например:

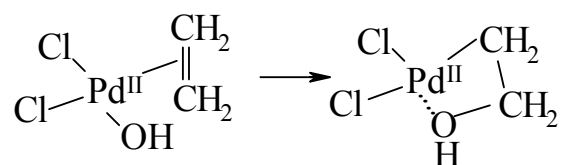


### ***Внедрение по связи M–L в координационной сфере металла***

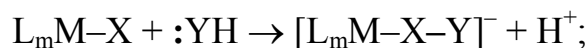
В этом случае перестройка связей происходит в молекуле одного из лигандов, находящегося в координационной сфере центрального иона:

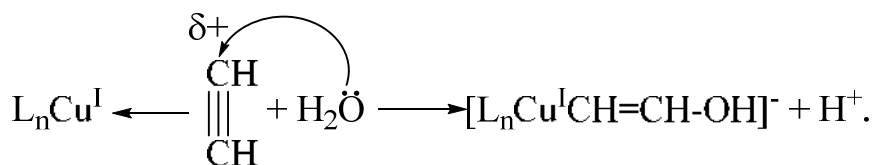


например:



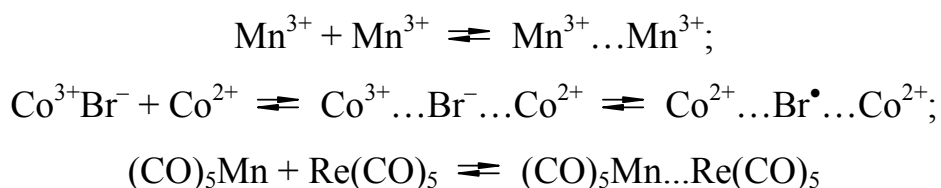
### ***Внешняя нуклеофильная или электрофильная атака лиганда реагентом из реакционной массы***





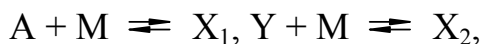
Известны и другие механизмы металлокомплексного катализа, которые мы не будем рассматривать. Даже из приведенного ограниченного числа примеров видно разнообразие взаимодействия каталитического комплекса с реагентами. Из них следует, что практически всегда активация реагентов с участием металла-катализатора связана с изменениями в координационной сфере центрального иона.

Реакции металлокомплексного катализа часто сопровождаются образованием полиядерных комплексов с участием нескольких ионов металла. Каталитическая активность таких комплексов, как правило, отличается от активности мооядерных. В состав комплексов могут входить ионы одного металла с равными зарядами, ионы одного металла в разных степенях окисления и ионы разных металлов, например:

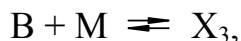


### ***Кинетика металлокомплексного катализа***

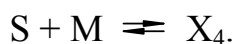
Рассмотрим простую реакцию присоединения  $A + Y \rightarrow B$ , катализируемую соединением переходного металла  $M$  в среде растворителя  $S$ . В условиях реакции возможно образование комплексов с реагентами



продуктом реакции



и растворителем



Концентрация любого реагента намного превышает концентрацию катализатора. Общая концентрация катализатора в растворе является суммой

концентраций всех комплексов и концентрации металла  $M$ , не входящего ни в один из них:

$$c_M = [M] + [X_1] + [X_2] + [X_3] + [X_4]. \quad (2.17)$$

Если равновесные концентрации комплексов устанавливаются достаточно быстро, а скорости их расходования малы, то можно воспользоваться принципом квазиравновесия и записать:

$$c_M = [M] + K_1 \cdot [M] \cdot [A] + K_2 \cdot [M] \cdot [Y] + K_3 \cdot [M] \cdot [B] + K_4 \cdot [M] \cdot [S] \quad (2.18)$$

или

$$c_M = [M] \cdot (1 + K_1 \cdot [A] + K_2 \cdot [Y] + K_3 \cdot [B] + K_4 \cdot [S]), \quad (2.19)$$

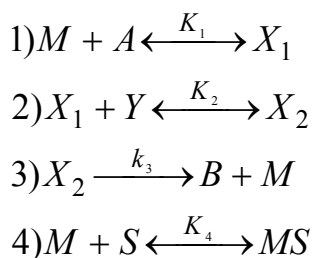
откуда концентрация свободной формы металла

$$[M] = \frac{c_M}{1 + K_1 \cdot [A] + K_2 \cdot [Y] + K_3 \cdot [B] + K_4 \cdot [S]}. \quad (2.20)$$

Отношение

$$\Phi_M = \frac{c_M}{[M]} = 1 + K_1 \cdot [A] + K_2 \cdot [Y] + K_3 \cdot [B] + K_4 \cdot [S] \quad (2.21)$$

называется *функцией закомплексованности*. Она меняется в пределах от 1 (при отсутствии комплексообразования  $c_M = [M]$ ) до  $\infty$  (при практически полностью связанном в комплексы металле  $[M] \approx 0$ ). В лигандную сферу атома металла может входить несколько молекул реагентов, в том числе и различных. Рассмотрим схему механизма реакции, включающую последовательный ввод реагентов в координационную сферу металла, превращение комплекса в продукт и равновесное образование каталитически неактивного комплекса с растворителем.



Скорость накопления продукта В будет определяться скоростью распада комплекса  $X_2$ .

Сделаем следующие упрощения: равновесия устанавливаются быстро, концентрация реагента А будет намного меньше концентрации реагента Y, а концентрация М меньше, чем концентрации любого из остальных участников процесса:  $c_{Y,0} \gg c_{A,0}$ ,  $c_M \ll c_{A,0}$ ,  $c_{Y,0}$ ,  $c_S$ . Тогда  $c_A = [A]$ ,  $c_Y = [Y] = c_{Y,0}$ ,  $c_S = [S]$ . Скорость реакции равна

$$r_B = \frac{dc_B}{d\tau} = k_3 \cdot [X_2], \quad (2.22)$$

где, в соответствии с методом квазиравновесия,

$$[X_2] = K_2 \cdot [X_1] \cdot [Y] = K_1 \cdot K_2 \cdot [M] \cdot [A] \cdot [Y] \quad (2.23)$$

Общая концентрация металла

$$c_M = [M] + [X_1] + [X_2] + [MS] \quad (2.24)$$

или

$$c_M = [M] + K_1 \cdot [M] \cdot [A] + K_2 \cdot [X_1] \cdot [Y] + K_4 \cdot [M] \cdot [S], \quad (2.25)$$

где  $[X_2] = K_2 \cdot [X_1] \cdot [Y] = K_1 \cdot K_2 \cdot [M] \cdot [A] \cdot [Y]$ .

С учетом сделанных допущений,

$$c_M = [M] \cdot (1 + K_1 \cdot c_A + K_2 \cdot K_1 \cdot c_A \cdot c_{Y,0} + K_4 \cdot c_S), \quad (2.26)$$

откуда

$$[M] = \frac{c_M}{1 + K_1 \cdot c_A + K_1 \cdot K_2 \cdot c_A \cdot c_{Y,0} + K_4 \cdot c_S}. \quad (2.27)$$

Теперь

$$\begin{aligned} r_B &= \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot c_A \cdot c_{Y,0} \cdot c_M}{1 + K_1 \cdot c_A + K_1 \cdot K_2 \cdot c_A \cdot c_{Y,0} + K_4 \cdot c_S} \\ &= \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot c_A \cdot c_{Y,0} \cdot c_M}{(1 + K_4 \cdot c_S) + c_A \cdot (K_1 + K_1 \cdot K_2 \cdot c_{Y,0})}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Разделив числитель и знаменатель на величину  $K_1 + K_1 \cdot K_2 \cdot c_{Y,0}$ , получим

$$r_B = \frac{\frac{k_3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot c_{Y,0} \cdot c_M}{K_1 + K_1 \cdot K_2 \cdot c_{Y,0}} \cdot c_A}{\frac{1 + K_4 \cdot c_S}{K_1 + K_1 \cdot K_2 \cdot c_{Y,0}} + c_A} = \frac{k \cdot c_A}{K + c_A}, \quad (2.29)$$

где  $k = \frac{k_3 \cdot K_2 \cdot c_{Y,0} \cdot c_M}{1 + K_2 \cdot c_{Y,0}}$ ;  $K = \frac{1 + K_4 \cdot c_S}{K_1 + K_1 \cdot K_2 \cdot c_{Y,0}} = \frac{1 + K_4 \cdot c_S}{K_1 \cdot (1 + K_2 \cdot c_{Y,0})}$ .

Уравнение, записанное в представленной форме

$$r_B = \frac{k \cdot c_A}{K + c_A}, \quad (2.30)$$

носит название *уравнения Михаэлиса-Ментен*. Параметры уравнения  $k$  и  $K$  можно определить, представив экспериментальные данные в виде  $\frac{1}{r_B} = \frac{K}{k \cdot c_A} + \frac{1}{k}$ . Это уравнение прямой линии, отсекающей на оси ординат отрезок  $1/k$  с тангенсом угла наклона, равным  $K/k$ . Константы комплексообразования  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_4$  и константу скорости  $k_3$  можно определить по зависимостям  $k$  и  $K$  от концентраций реагента  $Y$ , катализатора и растворителя  $S$ . Рассмотрим схему определения этих констант.

Установим зависимость  $k$  от начальной концентрации катализатора. Если наше предположение о форме их функциональной связи верно, то график в координатах  $k - c_M$  окажется прямой линией, проходящей через начало координат  $y=bx$  (рис. 2.2).

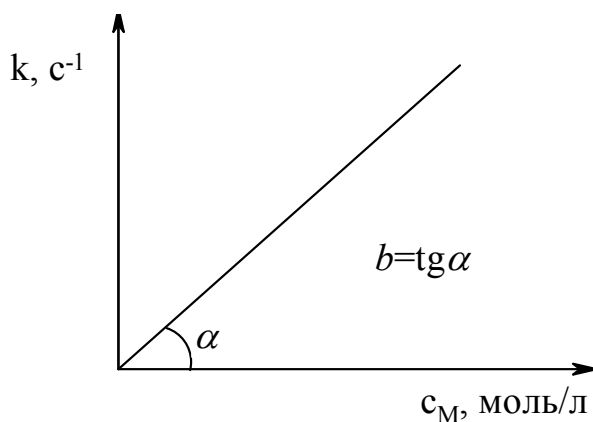


Рис. 2.2. Зависимость константы уравнения Михаэлиса-Ментен от концентрации катализатора

Тангенс угла наклона представляет собой следующее выражение:

$$b = k' = \frac{k_3 \cdot K_2 \cdot c_{Y_0}}{1 + K_2 \cdot c_{Y_0}}, \text{ имеющее размерность константы скорости второго}$$

порядка.

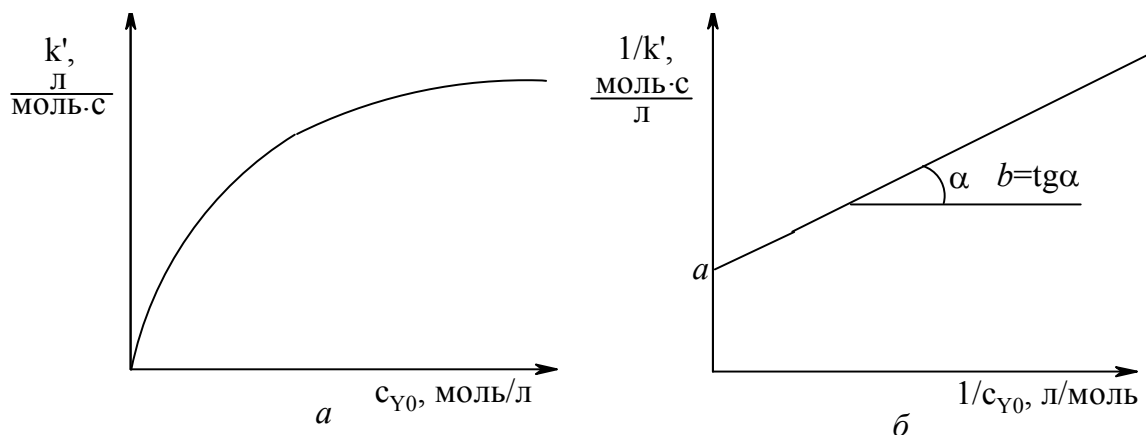


Рис. 2.3. Зависимость константы  $k'$  от концентрации реагента, находящегося в избытке (а) и линеаризация этой зависимости (б)

Эта зависимость имеет вид дробно-линейной функции (рис. 2.3,а), спрямляющийся в координатах  $y=a+bx$ , где  $y=1/k'$ ,  $x=1/c_{Y_0}$ , и  $a=1/k_3$ ,  $b=1/(k_3 \cdot K_2)$ . Отсюда  $k_3=1/a$ ;  $K_2=1/(k_3 \cdot b)=a/b$ . Таким образом, по зависимости  $k$  от  $c_M$  и  $c_{Y_0}$  установлены значения двух констант кинетического уравнения  $k_3$  и  $K_2$ . Константы комплексообразования  $K_1$  и  $K_4$  найдем по изменению величины  $K$  при разных концентрациях растворителя  $S$ . С этой целью запишем выражение для  $K$  в следующем виде:

$$K' = K \cdot \left(1 + K_2 \cdot c_{Y_0}\right) = \frac{1 + K_4 \cdot c_S}{K_1} = \frac{1}{K_1} + \frac{K_4}{K_1} \cdot c_S. \quad (2.31)$$

Для построения этой зависимости вводим величину  $K'$ . Это уравнение прямой линии, не проходящей через начало координат (рис. 2.4)  $y=a+bx$ .

В данном случае  $a=1/K_1$ ,  $b=K_4/K_1$ , откуда  $K_1=1/a$ ,  $K_4=K_1 \cdot b = b/a$ . Следовательно, установлены все неизвестные константы уравнения Михаэлиса. Очевидно, что возможны и другие пути определения величин констант скорости и комплексообразования исходя из имеющегося эксперимента.

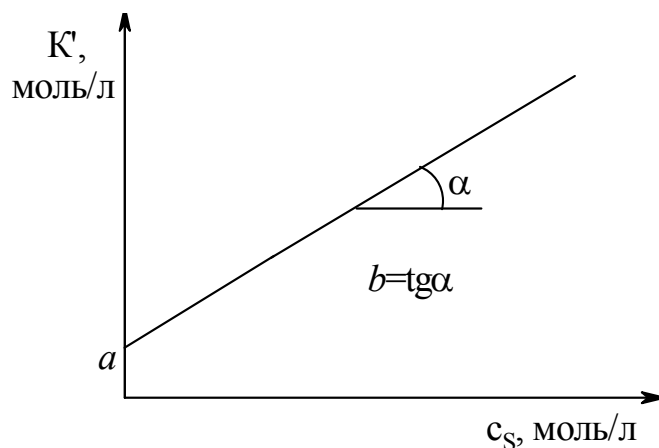
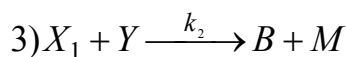
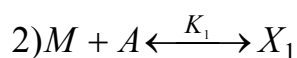
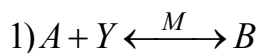


Рис. 2.4. Зависимость произведения  $K \cdot (1 + K_2 \cdot c_{Y0})$  от концентрации лиганда  $S$

Рассмотрим ряд более простых, типичных для металлокомплексного катализа механизмов.

- Образование активного комплекса  $X_1$  катализатора с одним из реагентов, при его взаимодействии со вторым реагентом получается продукт реакции:

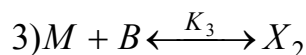
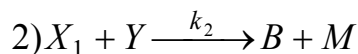
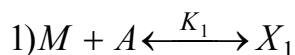
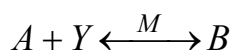


$$[X_1] = K_1 \cdot [M] \cdot [A]; \quad c_M = [X_1] + [M] = K_1 \cdot [M] \cdot [A] + [M] = [M] \cdot (1 + K_1 \cdot [A]);$$

$$[M] = \frac{c_M}{1 + K_1 \cdot c_A}; \quad r_B = k_2 \cdot [X_1] \cdot [Y] = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot c_M \cdot c_A \cdot c_Y}{1 + K_1 \cdot c_A}.$$

Зависимость скорости реакции от концентрации реагента  $A$  имеет дробно-линейный характер. При низких концентрациях  $A$  ( $c_A \ll 1$ ) порядок по  $A$  сводится к первому, так как  $K_1 c_A \ll 1$  и  $r_B = k_2 \cdot K_1 \cdot c_M \cdot c_A \cdot c_Y$ . При высоких  $A$  ( $c_A \gg 1$ ) порядок оказывается нулевым ( $r_B = k_2 \cdot c_M \cdot c_Y$ ). От концентраций второго реагента и катализатора скорость реакции зависит линейно.

- Образование активного комплекса  $X_1$  катализатора с одним из реагентов, при его взаимодействии со вторым реагентом получается продукт реакции  $B$ . Продукт связывает катализатор в неактивный комплекс  $X_2$ :



$$[X_1] = K_1 \cdot [M] \cdot [A]; [X_2] = K_3 \cdot [M] \cdot [B];$$

$$c_M = [M] + [X_1] + [X_2] = [M] \cdot (1 + K_1 \cdot [A] + K_3 \cdot [B]).$$

$$[M] = \frac{c_M}{1 + K_1 \cdot c_A + K_3 \cdot c_B}; \quad r_B = k_2 \cdot [X_1] \cdot c_Y = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot c_M \cdot c_A \cdot c_Y}{1 + K_1 \cdot c_A + K_3 \cdot c_B}.$$

Из соотношений материального баланса  $c_B = c_{A,0} - c_A$ . Тогда

$$r_B = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot c_M \cdot c_A \cdot c_Y}{1 + K_1 \cdot c_A + K_3 \cdot (c_{A,0} - c_A)} = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot c_M \cdot c_A \cdot c_Y}{1 + (K_1 - K_3) \cdot c_A + K_3 \cdot c_{A,0}}.$$

При избытке Y и  $K_1 > K_3$  имеем

$$r_B = \frac{k \cdot c_A}{K + c_A},$$

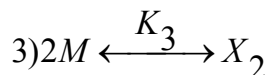
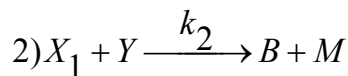
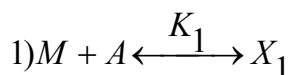
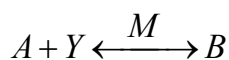
$$\text{где } k = k_2 \cdot c_{Y,0} \cdot c_M, K = \frac{1 + K_3 \cdot c_{A,0}}{K_1},$$

при  $K_1 < K_3$

$$r_B = \frac{k \cdot c_A}{K - c_A},$$

$$\text{где } k = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot c_{Y,0} \cdot c_M}{K_3}, K = \frac{1 + K_3 \cdot c_{A,0}}{K_3}.$$

• Образование активного комплекса  $X_1$  катализатора с одним из реагентов, при его взаимодействии со вторым реагентом получается продукт реакции В. При димеризации молекул катализатора образуется неактивный комплекс  $X_2$ :



$$[X_1] = K_1 \cdot [M] \cdot [A]; [X_2] = K_3 \cdot [M]^2.$$

$$c_M = [M] + [X_1] + 2[X_2] = [M] + K_1 \cdot [M] \cdot [A] + 2K_3 \cdot [M]^2, \text{ или}$$

$$2K_3 \cdot [M]^2 + [M] \cdot (1 + K_1 \cdot [A]) - c_M = 0.$$

Это квадратное уравнение с положительным корнем, равным

$$[M] = \frac{\sqrt{(1 + K_1 \cdot c_A)^2 + 8K_3 \cdot c_M} - (1 + K_1 \cdot c_A)}{4K_3}.$$

Скорость накопления продукта будет равна

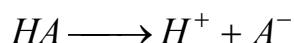
$$r_B = k_2 \cdot [X_1] \cdot c_Y = k_2 \cdot K_1 \cdot [M] \cdot c_A \cdot c_Y \text{ или}$$

$$r_B = k_2 \cdot K_1 \cdot \frac{\sqrt{(1 + K_1 \cdot c_A)^2 + 8K_3 \cdot c_M} - (1 + K_1 \cdot c_A)}{4K_3} \cdot c_A \cdot c_Y.$$

## 2.4. Катализ кислотами Бренстеда и Льюиса

Один из наиболее распространенных приемов, которым пользуются в химии и химической технологии для ускорения гомогенных химических процессов является введение в реакционную смесь кислот и оснований.

Согласно положению Бренстеда и Лоури, кислота – это вещество, являющееся донором протона, а основание вещество, являющееся акцептором протона.



Кислота по Льюису – вещество, способное использовать свободную пару электронов другой молекулы для образования устойчивой электронной оболочки, а основание – вещество, обладающее свободной

электронной парой. Льюисовские кислоты и основания могут не содержать протона и, следовательно, являются апротонными.

В зависимости от природы катализатора различают несколько типов катализа кислотами и основаниями:

1. Специфический кислотный катализ, при котором активация субстрата осуществляется ионами  $H_3O^+$ ,

2. Общий кислотный катализ с активацией субстрата любым донором протонов, кроме  $H_3O^+$ , т.е. под действием так называемых кислот Бренстеда.

3. Электрофильный катализ, когда кислотами являются кислоты Льюиса.

Аналогичным образом разделяются реакции, ускоряемые основаниями:

1. Специфический (активация ионами гидроксила  $OH^-$ ).

2. Общий основной катализ (любой акцептор протона кроме  $OH^-$ ).

3. Нуклеофильный катализ под воздействием оснований Льюиса.

Ускорение реакции зависит от силы кислоты, которую в первом приближении можно оценить с помощью константы равновесия реакции взаимодействия кислоты с водой:

$$K_a = \frac{[H_3O] \cdot [A^-]}{[HA]}. \quad (2.32)$$

Бренстед вывел соотношение, связывающее константу скорости реакции и константу равновесия реакции кислоты с водой:

$$k = A \cdot K_a^a \quad (2.33)$$

где  $A$  – постоянная, относящаяся к состоянию активированного комплекса, а  $a$  - характеризует тип переноса частицы.

Так как константа равновесия позволяет судить о силе кислоты, то соотношение Бренстеда выражает тем самым зависимость скорости реакции от силы кислоты, т.е. от степени диссоциации последней.

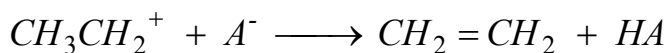
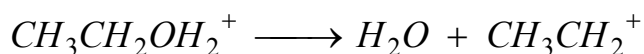
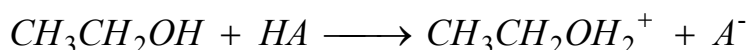
Аналогичным образом соотношение Бренстеда, отражающее зависимость констант скорости реакции от силы кислоты при взаимодействии кислотного катализатора с реагентом (субстратом), будет иметь вид:

$$k_S = A_1 \cdot K_{SH^+}^a, \quad (2.34)$$

Рассмотрим схему превращения вещества S в водном растворе в присутствии кислоты HA:

1.  $S + AH \longrightarrow SH^+ + A^-$ , медленно
2.  $SH^+ + H_2O \longrightarrow S_1 + H_3O^+$ , протолитический механизм
3.  $SH^+ + A^- \longrightarrow S_1 + HA$ , прототропный механизм
4.  $H_3O^+ + A^- \longrightarrow HA + H_2O$

В случае общего кислотного катализа самой медленной стадией, лимитирующей весь процесс, является 1-я стадия. Продукт реакции  $S_1$  образуется после распада протонированного комплекса с отдачей протона либо кислотному остатку (3-я стадия), либо молекуле растворителя  $H_2O$  (2-я стадия). Общий кислотный катализ основан на переносе протона на реагирующую молекулу от *любого донора протонов*, кроме иона гидроксония. Примером может служить реакция дегидратации спирта:



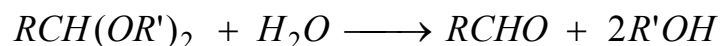
Уходящей группой является нейтральная молекула воды. В некаталитическом процессе требуется энергия для разделения зарядов. Таким образом: в данном случае выигрыш в энергии происходит за счет изменения природы уходящей группы.

Если сначала происходит взаимодействие кислоты с растворителем, т.е. с водой, то схема каталитического превращения вещества будет выглядеть иначе:

1.  $HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^-$
2.  $S + H_3O^+ \longrightarrow SH^+ + H_2O$
3.  $SH^+ + A^- \longrightarrow S_1 + HA$  медленно

Здесь стадией, лимитирующей скорость всего каталитического превращения, является стадия распада активированного комплекса  $SH^+$ , иначе говоря, скорость реакции не зависит от концентрации катализатора. Скорость реакции будет зависеть от концентрации водородных ионов в реакционной среде (в воде -  $H_3O^+$ ). Это случай специфического катализа.

Специфический катализ обнаруживается при гидролизе ацеталей, гидратации непредельных альдегидов, инверсии сахарозы.



Перенос протона от иона гидроксония к протоноакцепторному участку реагирующей молекулы (O, N, S) вызывает смещение электронной плотности от соседних центров реагирующей молекулы, и это смещение (поляризация связи) облегчает протекание химической реакции. Протонизация может также изменить характер уходящей группы, как это имеет место при дегидратации спиртов.

В зависимости от кинетических условий одну и ту же реакцию можно рассматривать как с точки зрения специфического, так и общего катализа. Все зависит от соотношения констант скорости различных стадий. В конечном счете, общий катализ характеризуется увеличением скорости реакции прямо пропорционально концентрации катализатора, в то время как специфический катализ непосредственно не зависит от концентрации катализатора, поскольку последняя величина не входит в соответствующее кинетическое уравнение.

Все сказанное относится к рассмотрению катализа в разбавленных растворах кислот и оснований. В концентрированных растворах зависимость каталитической активности от силы кислоты определяется с учетом *коэффициентов активности*, который определяет степень взаимодействия частиц в концентрированном растворе, степень отклонения от идеального поведения.

Во многих случаях константа скорости реакции зависит от кислотности среды. В разбавленных растворах коэффициент активности  $f$  равен единице и активность ионов водорода соответствует их концентрации  $a_{H^+} = [H_3O^+]$ .

В концентрированных растворах зависимость каталитической активности от силы кислоты определяется с учетом коэффициентов активности. Для определения активности  $H^+$  сильных кислот используют *функции кислотности* (особенно функцию кислотности Гаммета), которые, в первом приближении, можно рассматривать как функции продолжения шкалы  $pH$  в область концентрированных кислот.

В отличие от катализа в разбавленных растворах, где рост каталитической активности отстает от темпа роста концентрации катализатора или концентрации протонов, в концентрированных растворах изменение  $k$  прямо пропорционально кислотности среды  $h$ .

Особенность катализа концентрированными кислотами с кинетической и термодинамической точки зрения заключается только в том, что быстрая стадия образования протонированной формы фактически является необратимой, определяющей же стадией оказывается превращение протонированной формы в активированный комплекс.

Рассмотрим, как же определяется кислотность в концентрированных кислотах.

Равновесие между основанием (субстратом) и сопряженной с ним (протонированной формой) кислотой

$$B + H \longrightarrow BH^+$$

$$K_a = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}} = \frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}} \cdot \frac{c_B}{c_{BH^+}} \quad (2.35)$$

где  $a, c, f$  — активности, концентрации и коэффициенты активности.

Выражение  $\frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}}$  имеет определенный физический смысл,

обозначается  $h$  и если отношение коэффициентов активности зависит только от кислотности среды (гипотеза Гаммета) то  $h$  служит показателем кислотности среды, а  $H = -\lg h$  называется собственно функцией кислотности. Если прологарифмировать (2.35), то получим

$$-\lg K_a = pK_a - \lg a_{H^+} + \lg \frac{c_{BH^+}}{c_B} + \lg \frac{f_{BH^+}}{f_B} \quad (2.36)$$

$$H = pK_a + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}} \quad (2.37)$$

Шкала  $H$  относится к стандартному состоянию с бесконечным разбавлением в воде, в условиях, когда  $f$  становятся равными единице и выражение (2.36) имеет вид:

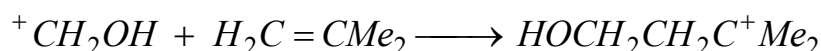
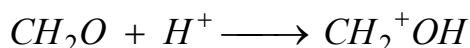
$$pK_a = -\lg a_{H^+} + \lg \frac{c_{BH^+}}{c_B} = pH + \lg \frac{c_{BH^+}}{c_B} \quad (2.38)$$

Таким образом, шкалу  $H$  можно рассматривать как распространение шкалы  $pH$  в область более сильных кислот. Функция ряда родственных оснований — индикаторов связана со шкалой  $pH$ , как стандартной посредством членов ряда, кривые титрования которых охватывают нижний конец шкалы  $pH$  и начало шкалы  $H$ .  $pH$  кислоты, сопряженной основанию принято использовать как меру основности слабых оснований. Наиболее известна функция кислотности Гаммета  $H_o$ , однако имеются и другие функции кислотности, полученные при изучении других типов слабых оснований.

Следует отметить, что кислотность среды растет быстрее, чем концентрация водородных ионов.

Примером процесса, катализируемого сильными кислотами, может быть синтез изопрена из формальдегида и изобутилена через диметилдиоксан (ДМД).

Синтез ДМД является жидкофазным гетерогенным процессом, в котором непосредственное химическое взаимодействие протекает в объеме лишь водной фазы (серная кислота и формальдегид практически не растворимы в углеводороде), в которую диффундирует изобутилен. Стадия конденсации катализируется ионом водорода, то есть относится к реакциям специфического катализа, и ее скорость линейно зависит от функции кислотности среды; с другой стороны, протоны катализируют также и побочные реакции, поэтому выбирают всегда оптимальную концентрацию серной кислоты. Роль катализатора заключается в протонировании кислородного атома карбонильной группы с образованием карбкатиона, присоединяющегося затем к нуклеофильному реагенту – олефину.



где  $K$  – константа равновесия протонизации, равная  $10^5$  л/моль при концентрации серной кислоты 1-10% мас. и температуре 70 °С.

В предположении, что лимитирующей стадией является образование вторичного карбкатиона, скорость реакции можно описать уравнением:

$$r = \frac{-d[i - C_4H_8]}{dt} = \frac{-\frac{1}{2}d[CH_2O]}{dt} = \quad (2.39)$$

$$[CH_2^+OH] \cdot [i - C_4H_8] \cdot [CH_2^+OH] = K \cdot [CH_2O_{св}] \cdot [H^+]$$

где  $[CH_2O_{св}]$  - концентрация свободного формальдегида

$$[CH_2O_{c6}] = [CH_2O] + [CH_2^+OH],$$

заменяя  $[CH_2^+OH]$  из (2.38), имеем  $[CH_2O_{c6}] = [CH_2O] + K \cdot [CH_2O_{c6}] \cdot [H^+]$

откуда  $[CH_2O_{c6}] = \frac{[CH_2O]}{(1 + K \cdot [H^+])}$  и подставляя это выражение в (2.39),

$$\text{получаем } [CH_2^+OH] = \frac{K \cdot [H^+] \cdot [CH_2O]}{(1 + K \cdot [H^+])}$$

Теперь скорость может быть определена по доступным к измерению концентрациям реагентов

$$r = k \cdot K \cdot [H^+] \cdot [CH_2O] \cdot [i-C_4H_8] / (1 + K[H^+]) \quad (2.40)$$

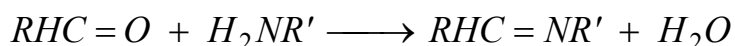
Последнее уравнение легко переводится в линейную форму в координатах  $r^{-1} - [H^+]^{-1}$

$$\frac{[CH_2OH] \cdot [i - C_4H_8]}{r} = \frac{1}{k \cdot K \cdot [H^+]} + \frac{1}{k} \quad (2.41)$$

Обработывая кинетические данные в этих координатах легко получить значения  $k$  и  $K$ .

В качестве побочной реакции возможна протонизация изобутилена, однако она не конкурирует в протонизацией формальдегида. Лишь по мере исчерпания происходит образование карбокатиона из олефина и последующая его гидратация в триметилкарбинол, который является одним из многочисленных побочных продуктов этого процесса.

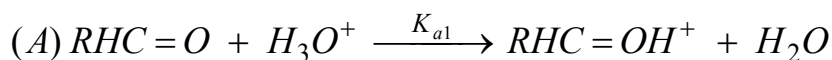
Существуют, однако, такие реакции, для которых увеличение  $[H^+]$  выше некоторого значения приводит к прогрессирующему замедлению скорости. Например, реакция образования и гидролиза продуктов взаимодействия аминов с карбонильными соединениями:



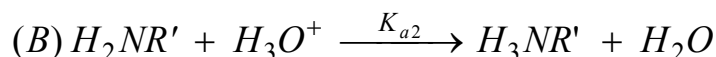
Зависимость от кислотности среды выражается в этом случае куполообразными кривыми.

Координация протона с атомами кислорода приводит к дополнительному оголению атома углерода, как и в предыдущем случае, и он может

легко принять электроны атома азота. Присоединение же протона по аминогруппе нежелательно, так как протонизованные формы аминов нереакционноспособны



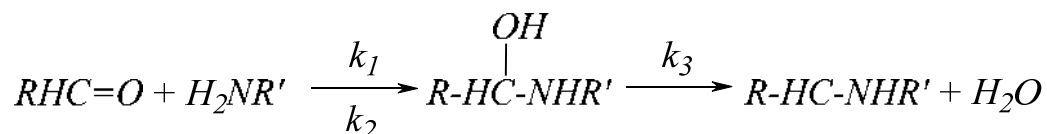
из-за блокирования неподеленной пары азота протоном. Поэтому необходимо учесть дополнительные протолитические реакции:



Для количественного описания нам нужны константы диссоциации:

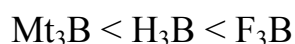
$$K_{a1} = \frac{[A] \cdot [H^+]}{[AH^+]} \quad K_{a2} = \frac{[B] \cdot [H^+]}{[BH^+]}$$

Теперь все зависит от того, какая стадия реакции является более медленной:



### ***Катализаторы на основе кислот Льюиса***

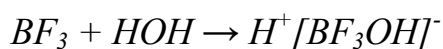
По Льюису, кислота – вещество, способное использовать свободную пару электронов другой молекулы для образования устойчивой электронной оболочки. Льюисовские кислоты могут не содержать протона и, следовательно, являются апротонными. Наиболее известны галогениды элементов третьей группы. Способность этих соединений взаимодействовать с электронодонорами определяется наличием вакантной *p*-орбитали. Кислотность зависит от заместителей у атома элемента и обычно увеличивается с ростом их электроотрицательности, например:



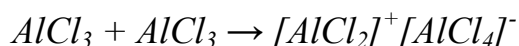
Однако могут иметь значение более тонкие эффекты. На основании электроотрицательности можно предсказать следующий порядок воз-

растания силы кислот Льюиса:  $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$ . Но эксперимент говорит об обратном. Причиной является изменение силы внутримолекулярного  $p$ -взаимодействия в плоских молекулах, которая убывает в порядке  $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br}$ . Поэтому  $\text{BF}_3$  более слабая кислота Льюиса, чем  $\text{BCl}_3$ , так как плоская молекула  $\text{BF}_3$  стабилизируется за счет  $p$ -связывания в большей степени, чем  $\text{BCl}_3$ . По той же причине эфиры борной кислоты  $\text{B(OR)}_3$  также являются слабыми кислотами.

Кислоты Льюиса распространены в качестве катализаторов катионной полимеризации, среди которых наиболее активны галогениды бора и алюминия. Чаще всего активный центр формируется при бимолекулярной реакции кислоты Льюиса с протонодонорами:



Может быть вариант гетеролитического расщепления инициатора



Образование промежуточных соединений в кислотном-основном катализе интерпретируется с точки зрения электронной структуры катализатора. Хорошую возможность для этого дает концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), предложенная Пирсоном. В этой теории реакционная способность кислот и оснований определяется не только таким параметром, как «сила кислоты», но и параметром «жесткости» или «мягкости» кислоты. Константа равновесия при взаимодействии кислоты и основания в таком случае может быть выражена в следующем виде:

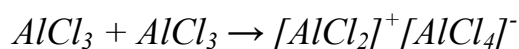
$$\lg K = S_A \cdot S_B + s_A \cdot s_B$$

где  $S_A$  и  $S_B$  - параметры силы кислоты А и основания В,  $s_A$  и  $s_B$  - параметры «мягкости» кислоты и основания.

По Пирсону, если акцепторные атомы малы по размеру, обладают большим положительным зарядом и не имеют неподеленных электронных пар в своих валентных оболочках, то эти атомы характеризуют «жесткие»

кислоты, если акцепторные атомы имеют большие размеры, но незначительный положительный заряд и содержат НЭП в своей валентной оболочке, то они характеризуют мягкие кислоты. Из определения вытекает ряд следствий. Жесткими кислотами являются соединения с высокой электроотрицательностью, малой поляризуемостью и слабой окисляемостью. И наоборот, мягкие кислоты обладают незначительной электроотрицательностью, высокой поляризуемостью и легко окисляются.

Жесткие кислоты предпочтительно связываются с жесткими основаниями с образованием комплексов по типу ионной, электростатической связи, а мягкие кислоты - с мягкими основаниями с образованием преимущественно ковалентной связи.



Образование промежуточных соединений в кислотном-основном катализе интерпретируется с точки зрения электронной структуры катализатора. Хорошую возможность для этого дает концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), предложенная Пирсоном. В этой теории реакционная способность кислот и оснований определяется не только таким параметром, как «сила кислоты», но и параметром «жесткости» или «мягкости» кислоты. Константа равновесия при взаимодействии кислоты и основания в таком случае может быть выражена в следующем виде:

$$\lg K = S_A \cdot S_B + s_A \cdot s_B$$

где  $S_A$  и  $S_B$  – параметры силы кислоты А и основания В;  $s_A$  и  $s_B$  – параметры «мягкости» кислоты и основания.

По Пирсону, если акцепторные атомы малы по размеру, обладают большим положительным зарядом и не имеют неподеленных электронных пар в своих валентных оболочках, то эти атомы характеризуют «жесткие» кислоты, если акцепторные атомы имеют большие размеры, но незначительный положительный заряд и содержат НЭП в своей валентной

оболочке, то они характеризуют мягкие кислоты. Из определения вытекает ряд следствий. Жесткими кислотами являются соединения с высокой электроотрицательностью, малой поляризуемостью и слабой окисляемостью. И наоборот, мягкие кислоты обладают незначительной электроотрицательностью, высокой поляризуемостью и легко окисляются.

Жесткие кислоты предпочтительно связываются с жесткими основаниями с образованием комплексов по типу ионной, электростатической связи, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями с образованием преимущественно ковалентной связи.

	Кислоты	Основания
Жесткие	$H^+ Li^+ Na^+ Mg^{2+} Al^{3+} H_2O OH^- OR^- BF_3$ $AlCl_3$	$NH_3 F^- Cl^- ClO_4^-$
Промежуточные	$Zn^{2+} Sn^{2+} BMe_3 R_3C+SO_2$	$PhNH_2 Py N_3^- Br^-$
Мягкие	$Cu^+ Ag^+ Hg_2^{2+} Pd^{2+} MeHg^+ R_2S$ $RSH$	$RS^- SCN^- I^- R_3P CO$ $Br_2 ICN$

Теоретическая трактовка концепции ЖМКО опирается на квантово-химические теории возмущения МО. Если различия в энергиях ВЗМО основания (донор) и кислоты (акцептор) велико и перенос электронов маловероятен, то связь в образующемся промежуточном комплексе имеет ионную природу. Такое взаимодействие называется зарядно-контролируемым. Если различие в энергиях граничных орбиталей невелико и перенос электронов от донора к акцептору происходит легко, то связь в образующемся комплексе имеет ковалентный характер. Такое взаимодействие называется орбитально-контролируемым.

Энергии граничных орбиталей можно вычислить из экспериментальных значений потенциала ионизации и сродства к электрону с поправкой на энергию сольватации. Последняя поправка весьма важна, а сам процесс сольватации способствует «смягчению» кислот в малополярных растворителях.

Рассмотрение концепции ЖМКО может оказаться полезным при объяснении механизма кислотно-основного катализа с точки зрения

электронной структуры катализатора и реагента. Сделана попытка сформулировать правило подбора кислотного и основного катализатора. Если в исходном соединении одновременно содержатся жесткий и мягкий центры, то в зависимости от требуемого направления реакции следует подбирать либо «мягкий», либо «жесткий» катализатор.

## 2.5. Ферментативный катализ

Ферментативный катализ используется людьми тысячи лет, задолго до появления самого понятия «катализ». Получение молочнокислых продуктов, сыра, приготовление теста, вина, красителей и др. продуктов включало применение ферментативных процессов. Технология этих процессов передавалась из поколения в поколение и была эмпирически отработана до совершенства. Считают, что в эволюции жизни появлении сложных биологических систем (включая человека) важную роль сыграл ферментативный катализ.

Ферменты (энзимы) – биологические катализаторы обладают уникальными свойствами: высокой производительностью в расчете на один реакционный центр и селективностью, связанной со специфичностью действия. Работают ферменты в очень мягких условиях, при атмосферном давлении и температуре до 40°C. В биологических системах отсутствуют неводные растворители и сильные кислоты и основания ( $\text{pH} \approx 7$ ). Например, фермент уреаза гидролизует только молекулы мочевины, не обращая внимания на другие амиды, и делает это гораздо эффективнее обычных кислотных катализаторов (таблица 2.1).

Таблица 2.1

Области применения ферментов и условия их применения

Реакция и субстрат	Катализатор	Константа скорости второго порядка, моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Температура, °С
Гидролиз сложных эфиров	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	9,0·10 <sup>-5</sup>	54
Этилбензоат	Химотрипсин	1,9·10 <sup>4</sup>	25
Этиловый эфир N-бензоил-L-тирозина			
Гидролиз аденозин-трифосфата (АТФ)	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	4,7·10 <sup>-6</sup>	40
	Миозин	8,2·10 <sup>6</sup>	25
Гидролиз амидов	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2,4·10 <sup>-6</sup>	52
Бензамид	Химотрипсин	14,9	25
Амид N-бензоил-L-тирозина	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	7,4·10 <sup>-6</sup>	62
Мочевина	Уреаза	5,0·10 <sup>6</sup>	21

Международные правила номенклатуры ферментов в зависимости от выполняемых ими функций выделяют шесть основных классов с соответствующими подклассами внутри каждого класса (таблица 2.2).

Приведенная таблица может помочь ориентироваться во множестве уже известных ферментов их названий.

Ферментом может быть глобулярный белок, в активном центре которого собраны функциональные группы, входящие в состав аминокислотных остатков этого белка. В других случаях в состав активного центра входит прочно связанная с белковой цепью простетическая группа (например, липоевая кислота) или слабо связанный кофермент (например, АТФ). Фермент в целом называют холоферментом, а то, что остается после удаления кофермента, - апоферментом.

В соответствии с требованиями, предъявляемыми при подборе катализаторов-ферментов, их подразделяют на следующие группы:

1. Ферменты без коферментов – простые гидролазы, лиазы и изомеразы.
2. Ферменты, которые не требуют наличия кофермента (содержат прочно связанную простетическую группу, например, флавиновую или пиридоксальную) – трансаминазы, пероксидазы и т. п.
3. Ферменты, которые требуют регенерации кофермента, обычно АТФ или НАД(Ф)Н – например, киназы, большинство оксидоредуктаз.

#### 4. Ферменты, которые встречаются в многоферментных системах.

Ферменты первой группы используются пока шире, часто и в промышленном масштабе (синтез L-аминокислот, 6-аминопеницилиновой кислоты, изомеризация глюкозы во фруктозу и т. д.). Остальные группы ферментов требуют создания особых условий и до сих пор находят применение только в лабораторных синтезах.

Таблица 2.2

Номенклатура ферментов в зависимости от их функций

Класс. Функция	Подклассы	Класс, функция	Подклассы
Оксидоредуктазы: катализируют окислительно-восстановительные превращения функциональных групп (см. подклассы)	CH-OH C=O CH-CH CH-NH <sub>2</sub> CH-NH НАД(Ф)Н	Трансферазы: переносят следующие группы (см. подклассы)	одноуглеродные остатки; остатки альдегидов и кетонов; ацильные остатки; гликозильные остатки; алкильные (кроме CH <sub>3</sub> ) и арильные группы; азотистые группы; фосфорсодержащие группы
Гидролазы: гидролизуют соединения следующих классов (см. подклассы)	сложные эфиры; гликозидные соединения; простые эфиры и тиоэфиры; пептидные связи; связи C-N, кроме пептидной	Лиазы: отщепляют группы с образованием двойной связи и присоединяют группы к двойным связям (см. подклассы)	C - C C - O C - N C - S C - Hal
Изомеразы: проводят реакции изомеризации различного типа (см. подклассы)	рацемазы и эпимеразы; цис-транс-изомеразы; внутримолекулярные оксидоредуктазы; внутримолекулярные трансферазы; внутримолекулярные лиазы	Лигаза (синтетаза): одновременно с расщеплением АТФ образуют связи (см. подклассы)	C - O C - S C - N C - C

#### **Активные и адсорбционные центры ферментов**

Объяснение состоит в том, что фермент обладает способностью формировать так называемый *активный центр* и создавать в нем специфическое окружение, в котором протекание катализируемой реакции происходит несоизмеримо быстрее, чем в растворе.

В активном центре происходит специфическое связывание субстрата. Например, сбраживание глюкозы в спирт дрожжами требует участия более 12 ферментов, каждый из которых выполняет свою функцию. Это возможно только благодаря высокой специфичности.

Различают *абсолютную специфичность* – специфичность по отношению к одному конкретному субстрату (уреаза – мочевины; галактокиназа переносит фосфат от АТФ только на Д-галактозу, но не на ее стереоизомеры Д-глюкозу и Д-маннозу).

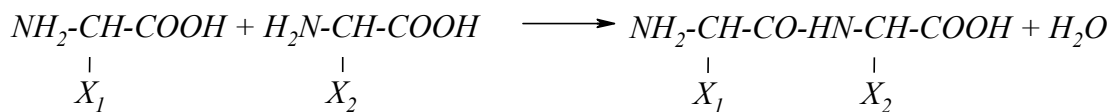
*Абсолютную групповую специфичность* – специфичность к определенному классу субстратов (спирты, альдегиды, простые или сложные эфиры). Так, протеолитический фермент пепсин специфичен в отношении гидролиза пептидной связи. Алкогольдегидраза окисляет только спирты, а лактикодегидраза – только  $\alpha$ -оксикислоты.

*Относительная групповая специфичность* – фермент действует предпочтительно на один класс соединений, но может в некоторой степени действовать и на представителей других классов, превращая их с меньшими скоростями, чем представителей основного класса. Трипсин способен расщеплять как пептидные, так и сложноэфирные связи.

*Оптическая специфичность* – общее свойство большей части ферментов взаимодействовать с веществами, имеющими определенную оптическую активность.

Основу ферментов составляют белки, поэтому можно сказать, что ферменты – это белки, способные катализировать химические реакции. Открыты ферменты были в 30-е годы 19-го века, и примерно сто лет ушло на то, чтобы прийти к приведенному определению. Не всякий белок может быть ферментом. По внешней форме белки бывают линейные (фибриллярные) и глобулярные. Только глобулярные белки могут быть ферментами. Белки – это полипептиды, т.е. полимеры, состоящие из аминокислотных остатков, соединенных пептидной связью. Ниже показана реакция образо-

вания дипептида. Все природные белки построены из примерно 20 различных аминокислотных остатков, отличающихся строением группы X.



Каталитические свойства могут проявлять полипептиды (белки), имеющие молярную массу не менее 5000.

### ***Структурная организация ферментов***

Строение белков имеет три разных уровня. Первичная структура определяется последовательностью аминокислотных остатков, образующих полипептидную цепь. Вторичную структуру белка определяют дополнительные связи, возникающие между группами, принадлежащими различным аминокислотным остаткам, находящимся в разных частях полипептидной цепи. К числу таких связей относятся водородные, электростатические, координационные, гидрофобно-гидрофобные и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. В результате образования дополнительных связей отдельные участки полипептидной цепи образуют  $\alpha$ -спирали, петли и  $\beta$ -тяжи. Третичная структура белка формируется в результате сворачивания отдельных участков полипептидной цепи в относительно автономные глобулярные образования, называемые доменами. Окончательное формирование третичной структуры происходит благодаря специфическим взаимодействиям, возникающим между отдельными доменами, каждый из которых сворачивается самостоятельно. Длинные полипептидные цепи обычно формируют несколько доменов, величина которых значительно варьирует, составляя в среднем 150 аминокислотных остатков. Взаимодействия между доменами приводят к образованию глобулы.

Домены характеризуются тем, что число взаимодействий между аминокислотными остатками в составе домена значительно превышает такое между соседними доменами. Благодаря этому междоменные области

оказываются сравнительно легко доступными для растворителя и содержат полости объемом 20-30 кубических ангстрем, включающие несколько молекул воды. «Архитектурные принципы» построения отдельных доменов различны, что может быть связано с выполнением ими разных функций.

Активные центры мультидоменных (в большинстве случаев – двухдоменных) ферментов, как правило, располагаются в междоменной области. Таким образом, каждый из доменов вносит свой вклад в связывание участников реакции.

Важным следствием расположения активного центра на границе между доменами является обеспечение гибкости, подвижности данной области молекулы благодаря тому, что в ходе конформационных изменений, вызываемых связыванием субстратов, домены претерпевают взаимное перемещение.

Между размером молекулы биологического катализатора (т. е. длиной его полипептидной цепи) и сложностью выполняемой им функции существует прямая зависимость. Усложнение функциональных свойств достигается как за счет формирования активного центра на границе раздела между двумя каталитическими доменами, так и за счет появления дополнительных доменов, ответственных за регуляцию активности. Такие ферменты, как лизоцим и гликогенфосфорилаза, резко различаются по размерам (129 аминокислотных остатков в первом и 842 – во втором), хотя оба катализируют реакции расщепления гликозидной связи. Функциональный смысл «утяжеления» молекулы гликогенфосфорилазы состоит в придании ей дополнительной способности координировать работу активного центра в соответствии с сигналами, поступающими из внешней среды (изменение концентраций метаболитов, нервные и гормональные сигналы).

К факторам, определяющим высокую эффективность ферментов, относят: 1) концентрационный эффект; 2) ориентационный эффект; 3) полифункциональность реакционного центра.

Сущность концентрационного эффекта в случае ферментов ничем не отличается от концентрационного эффекта в гетерогенном катализе. Фермент в своем реакционном центре создает локальную концентрацию субстрата, которая существенно выше, чем средняя концентрация в растворе. В реакционном центре фермента селективно концентрируются молекулы, которые должны прореагировать между собой. Такой эффект может приводить к ускорению реакции на несколько порядков.

При протекании обычных химических реакций важно, какими частями происходит столкновение реагирующих молекул. То есть, молекулы при столкновении должны быть соответствующим образом ориентированы друг относительно друга. В реакционном центре фермента при координации молекулы субстрата и образовании фермент-субстратного комплекса происходит четкая ориентация реагирующих молекул за счет взаимодействия с функциональными группами реакционного центра. Это приводит к ускорению реакций примерно на три порядка.

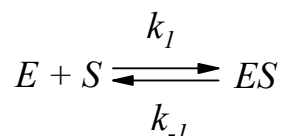
Под полифункциональностью реакционного центра фермента понимают одновременное или согласованное воздействие функциональных групп, входящих в состав реакционного центра, на молекулу субстрата. При этом происходит не только фиксация превращающейся молекулы в строго определенном положении (см. предыдущий пункт), но и изменение характеристик самой молекулы: растягивание связей, изменение валентных углов. Эти изменения приводят к повышению реакционной способности субстратов, т.е., к их активации и ускорению их превращения.

### ***Кинетика и механизм ферментативного катализа***

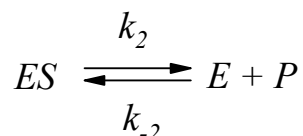
Кинетика ферментативного катализа имеет некоторые особенности. Способность ферментов специфически связывать свои субстраты обуславливает важнейшую особенность катализируемых ими реакций: они начинаются с образования фермент-субстратного комплекса. Связывание субстратов ограничивает их подвижность, сближает и ориентирует их

относительно друг друга оптимальным образом для осуществления реакции; уменьшение степеней свободы поступательного и вращательного движения приводит к снижению энтропии. Важным следствием сближения и взаимной ориентации реагирующих групп субстратов, с одной стороны, и функциональных групп фермента, с другой, является то, что катализ становится внутримолекулярным. Это существенно увеличивает его эффективность, так как продуктивные столкновения между молекулами в растворе относительно редки.

По Л. Михаэлису и М. Ментен, образование фермент-субстратного комплекса осуществляется в результате сравнительно быстрой обратимой стадии:



Затем комплекс более медленно распадается с образованием продукта и высвобождением фермента:



Вторая стадия реакции является лимитирующей. Общая скорость реакции пропорциональна концентрации фермент-субстратного комплекса. В начальный период реакции концентрация продукта пренебрежимо мала, и вторую стадию можно считать необратимой. В таком случае начальная скорость ферментативной реакции выражается уравнением:

$$r_o = k_2 \cdot [ES]$$

Приняв, что  $[E_o]$  – общая концентрация фермента, а  $([E_o] - [ES])$  соответствует концентрации свободного фермента, а также что  $[S] \gg [E_o]$ , можно получить выражение для  $[ES]$ :

$$[ES] = \frac{[E_a] \cdot [S]}{[S] + \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}}$$

Отношение  $\frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$  называется константой Михаэлиса ( $K_M$ ); с учетом этого концентрация фермент-субстратного комплекса и начальная скорость могут быть описаны уравнениями:

$$[ES] = \frac{[E_a] \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

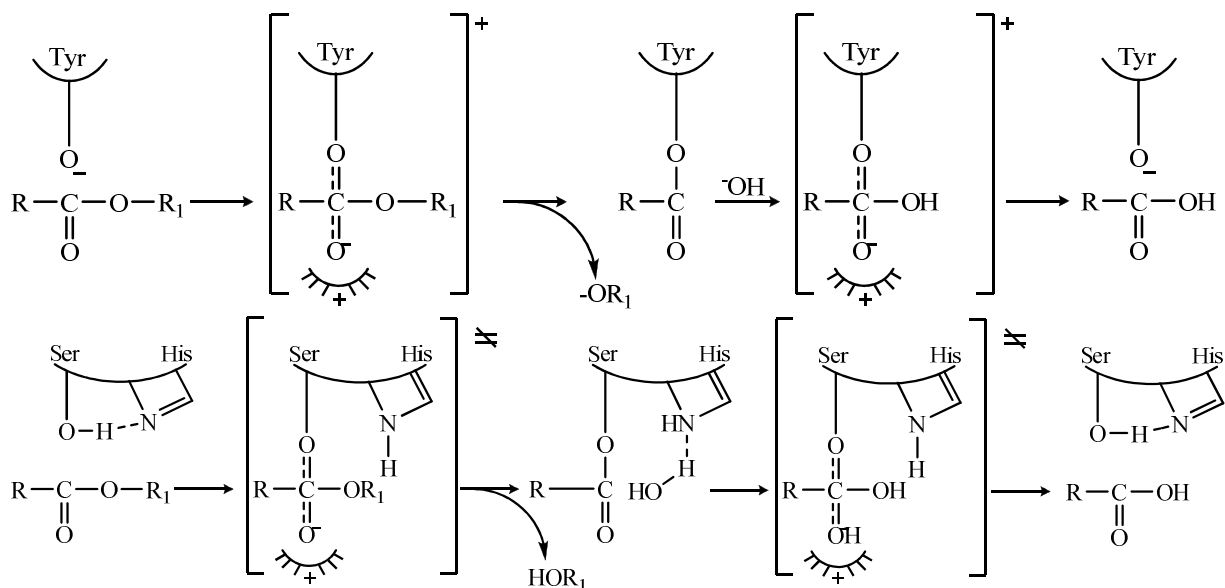
$$r_0 = k_2 \cdot [ES] = k_2 \frac{[E_a] \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

Последнее уравнение называют уравнением Михаэлиса-Ментен. Необходимо отметить, что величина  $K_M$  совпадает с термодинамической константой диссоциации фермент-субстратного комплекса только в случае квазиравновесия первой стадии и лимитирования процесса второй стадией. Во всех остальных случаях  $K_M$  является сложным комплексом констант скорости стадий ферментативного процесса.

Рассмотрим механизм функционирования ферментативного катализатора на примере гидролитического фермента химотрипсина.

Химотрипсин – фермент поджелудочной железы, функция которого в организме заключается в расщеплении белков пищи, т.е. пептидной связи. Кроме этого химотрипсин может катализировать гидролиз сложных эфиров и некоторые другие реакции. Брутто формула химотрипсина, включающего остаток аминокислот, не несет информации о строении:  $C_{1105}H_{1732}O_{344}N_{300}S_{12}$ , также как перечисление количества аминокислотных остатков: аланин, аргинин, аспарагиновая кислота, аспарагин, глутаминовая кислота, глутамин, глицин, гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, полуцистин, пролин, серин, треонин, триптофан, тирозин, валин, фенилаланин. Перечисленные аминокислотные остатки соединены в полипептидную цепь в определенной последовательности (первичная

структура). Отдельные части полипептидной цепи за счет образования дополнительных связей скручиваются в  $\alpha$ -спирали,  $\beta$ -тяжи и петли (вторичная структура). Перечисленные элементы вторичной структуры за счет дополнительных взаимодействий сворачиваются в два домена, в месте соприкосновения которых возникает активный центр фермента, включающий остаток серина (X-  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), аспарагиновой кислоты (X-  $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), гистидина.



Механизм реакции гидролиза сложного эфира показан на схеме выше. При подходе субстрата к активному центру фермента неполярная гидрофобная часть субстрата взаимодействует с гидрофобной частью активного центра, протон от серина переходит на азот гистидина, а протон от второго азота гистидина смещается к аниону остатка аспарагиновой кислоты. Образовавшийся из гидроксильной группы серина сильный нуклеофил –  $-\text{O}^-$  атакует электрофильный углерод субстрата, в то время как нуклеофильная часть субстрата взаимодействует с протоном, связанным с гистидином. В результате этих взаимодействий образуется фермент-субстратный комплекс. На следующей стадии рвется связь  $\text{C-X}$  в субстрате, уходит молекула  $\text{HX}$ , а ее место в активном центре занимает молекула воды. Протон от остатка аспарагиновой кислоты возвращается к второму азоту гистидина.

Затем рвется предварительно активированная связь О-Н в молекуле воды (протон связывается с первым азотом гистидина, а гидроксил – с углеродом бывшего субстрата). Протон от второго азота гистидина опять возвращается к остатку аспарагиновой кислоты. И наконец выделяется кислота, место которой занимает новый субстрат или активный центр возвращается в исходное состояние.

***Вопросы для самостоятельного повторения материала***

1. По какому маршруту протекают каталитические процессы? Приведите примеры.
2. Охарактеризуйте нуклеофильный и электрофильный катализ. Приведите примеры.
3. Дайте определение кислотно-основного катализа. Приведите константу равновесия этого процесса.
4. Каким уравнением скорости описывается специфический кислотный катализ?
5. В чем заключается сущность металлокомплексного катализа?
6. На одном из примеров поясните механизм с диссоциацией, присоединением и замещением лигандов.
7. В чем заключается сущность металлокомплексного катализа с переносом электрона?
8. Напишите уравнение Михаэлиса-Ментен. Как можно определить параметры уравнения  $k$  и  $K$ ?
9. Какие вещества относятся к кислотам и основаниям Льюиса?
10. Как различают типы катализа кислотами и основаниями от типа катализатора?
11. Каким уравнением определяется зависимость константы скорости реакции от силы кислоты по Бренстеду?
12. Приведите примеры для общего кислотного и специфического катализа.
13. Какие вещества относятся к ферментам? Для каких целей их используют в химии и химической технологии?
14. Дайте пояснение абсолютной и абсолютно групповой специфичности ферментов.

15. Какие факторы определяют высокую эффективность ферментов? Поясните их сущность.

16. Каким уравнением скорости описывается ферментативный катализ? Поясните его.

17. Приведите примеры применения гомогенного и ферментативного катализа в промышленности.

## ГЛАВА 3 ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

### 3.1. Теория активных центров в гетерогенном катализе

#### *Активные центры гетерогенных катализаторов*

Многочисленные экспериментальные данные о гетерогенных каталитических реакциях привели к заключению о том, что каталитически активной является не вся поверхность катализатора, а только небольшая ее часть. Об этом свидетельствуют факты, полученные при изучении адсорбции, отравления катализаторов, влияния характера поверхности на каталитическую активность и др.

Если следовать теории адсорбции Лэнгмюра, согласно которой поверхность является однородной, то изотерму адсорбции можно представить в виде линейного уравнения

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_m} + \frac{1}{K \cdot V_m} \quad (3.1)$$

Если это уравнение справедливо, то должна существовать линейная зависимость в координатах  $p/V - p$ , по которой можно определить параметры  $V_m$  и  $K$ . Однако во многих случаях такая линейная зависимость отсутствует, но в небольших интервалах давлений можно выделить отдельные линейные участки (рис. 3.1). Такую зависимость можно объяснить, если предположить, что разные участки поверхности имеют разные адсорбционные потенциалы.

Адсорбционная неоднородность поверхности подтверждается также данными о теплотах адсорбции. При последовательной адсорбции одинаковых порций какого-либо газа на поверхности катализатора теплота адсорбции закономерно убывает, т.е. все менее и менее активные участки поверхности заполняются адсорбатом (рис. 3.2).

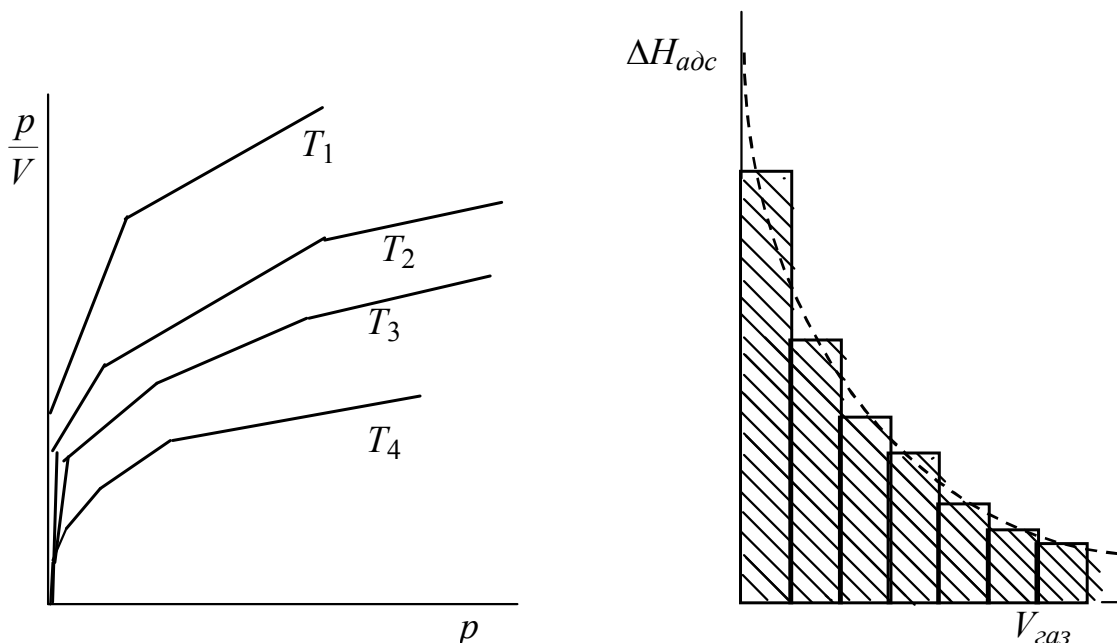


Рис. 3.1. Изотермы адсорбции газа на твердом адсорбенте при разных температурах: ( $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ )

Рис. 3.2. Теплота адсорбции газа на поверхности катализатора

Данные о действии ядов также показывают, что активность различных участков поверхности катализаторов не одинакова. Каталитическая активность многих катализаторов практически полностью теряется, когда доля адсорбированного яда составляет всего лишь 0,5 – 1% от предельной адсорбции. Отсюда следует, что поверхность состоит из совокупности адсорбционных центров, но лишь небольшая их часть является каталитически активными, т.е. нельзя отождествлять понятия адсорбционного и каталитически активного центров.

Еще в 20-х годах XX века Тейлор предложил теорию, согласно которой активными центрами катализатора являются поверхностные атомы кристаллической решетки, находящиеся выше среднего уровня поверхности.

Такие «пики» обладают свободными валентностями и способны к образованию реакционноспособных промежуточных соединений.

Так как адсорбция реагирующих молекул является обычно активированной, то следует полагать, что при взаимодействии адсорбционного центра с молекулой субстрата образуется поверхностное соединение хемосорбционного типа. Отсюда следует вывод о том, что каталитически активными будут только те адсорбционные центры или их совокупность, которые способны образовывать с адсорбирующимся веществом активное промежуточное поверхностное соединение. Существенным фактором, определяющим возможность образования такого соединения, является характер поверхности.

Если рассматривать идеальный кристалл при температуре абсолютного нуля, то все его частицы занимают строго определенные положения, образуя правильную кристаллическую решетку. При повышении температуры этот порядок нарушается. Некоторые частицы покидают свои места в узлах решетки и занимают положения в междоузлиях («дефекты по Френелю») или выходят из них на поверхность («дефекты по Шоттки»). Образование дефектов в объеме приводит и к образованию дефектов на поверхности, появлению на ней вакантных мест и частиц на гранях в местах, не соответствующих правильному кристаллическому порядку.

В реальных кристаллах всегда имеются различные нарушения кристаллической решетки. К таким нарушениям относятся *дислокации* – различные искажения плоскостей решетки по сравнению с геометрически правильным их расположением в идеальном кристалле. Стехиометрические нарушения, а также инородные примеси также вызывают местные искажения геометрического порядка в кристалле. Эти искажения могут привести к тому, что кристалл окажется разделенным «трещинами» на отдельные микроскопические блоки, скрепленные между собой. Такое блочное строение характерно для многих кристаллических тел (силикагели, алюмо-

гели, активированный уголь и др.), широко используемых в гетерогенном катализе. В реальном кристалле число дефектов значительно больше, чем в гипотетическом идеальном кристалле. Разнообразные нарушения поверхности резко увеличивают адсорбционную поверхность и число адсорбционных и каталитически активных центров, а поверхность может стать энергетически неоднородной.

В теориях гетерогенного катализа рассматриваются различные модели строения поверхности.

*Однородная поверхность* представляется как поверхность, на всех адсорбционных центрах которой теплота адсорбции одинакова, а каталитическое превращение идет с одной и той же энергией активации. Реально такие поверхности встречаются редко и наиболее вероятны для чисто металлических катализаторов.

*Неоднородность поверхности* может быть выражена в *энергетической неравноценности* активных центров. Тогда реагирующее вещество, попадая на поверхность, будет распределяться по центрам адсорбции в соответствии с энергией этих центров и реагировать с соответствующей энергией активации.

Неоднородность поверхности может быть также *геометрической*, она определяется блочной разобщенностью поверхности катализатора. Реагирующее вещество, попадая на тот или иной блок, будет адсорбироваться, а если данный центр является и каталитически активным, реагировать на центрах внутри блока, независимо от наличия более энергетически активных центров на других блоках. При этом решающим является не энергетическое распределение, а распределение центров по геометрическим блокам.

Все современные теории гетерогенного катализа основываются на представлениях о существовании каталитически активных центров, но конкретное строение таких центров в различных теориях предполагается разным.

### 3.2. Мультиплетная теория катализа

Накопившийся опытный материал дал возможность конкретизировать понятие *активный центр* и сопоставить его строение и состав со строением молекул, которые подвергаются превращению. Впервые это сделано в *мультиплетной теории* А. А. Баландина (1929 г.), в которой рассматривается активный центр гетерогенного катализатора.

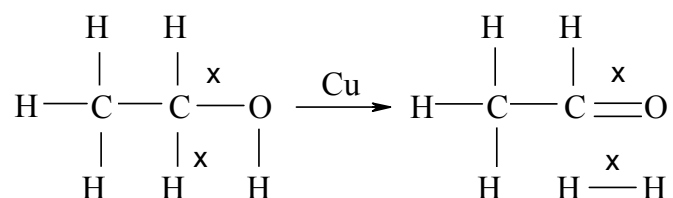
Основные положения этой теории следующие:

1. Каталитически активный центр представляет собой совокупность определенного числа адсорбционных центров, расположенных на поверхности в геометрическом соответствии со строением молекулы, которая подвергается превращению. Это положение получило название *принципа геометрического (структурного) соответствия*.

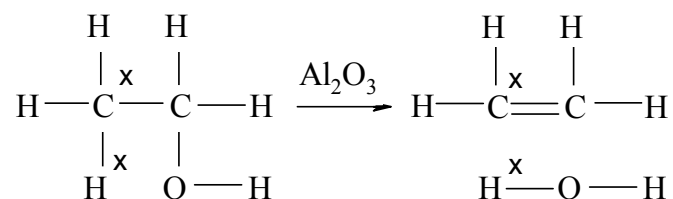
2. При адсорбции молекул на активном центре образуется *мультиплетный комплекс*, в результате чего происходит перераспределение связей, которое в результате и приводит к образованию продуктов реакции.

Таким образом, в теории каталитическое действие связывается с зависимостью между геометрическим расположением адсорбционных центров и геометрией реагирующей молекулы. Для различных реакций число адсорбционных центров (каждый из которых отождествляется с одним атомом металла) в активном центре может быть равным 2, 3, 4, 6 и т.д. Эти активные центры называются *дублетами*, *триплетами*, *квадруплетами*, *секстетам*, а в общем случае – *мультиплетами*.

Например, дегидрирование этилового спирта, согласно теории мультиплетов, происходит на дублете, при этом к одному атому дублета притягиваются водородные атомы групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{OH}$ , а к другому – атом кислорода и углеродный атом группы  $\text{CH}_2$ . В результате происходит разрыв связей  $\text{C-H}$  и  $\text{O-H}$  и образование связей  $\text{H-H}$  и  $\text{C-O}$  с образованием молекул уксусного альдегида и водорода:



При других расстояниях между атомами катализатора в дублете возможен другой процесс: водородный атом группы  $\text{CH}_3$  и кислородный атом притягиваются к одному атому катализатора, а оба углеродных атома – к другому:



В результате реакции образуются этилен и вода.

В реакциях дегидрирования циклопарафинов катализаторами являются металлы с гранецентрированными или гексагональными кристаллическими решетками, но только те, у которых расстояния между центрами атомов в решетке лежат в пределах от 24,8 до 27,7 нм (Ni, Cu, Rh, Ir, Pd, Pt). Металлы с аналогичными кристаллическими решетками, но с другими межатомными расстояниями (Th, Pb, Au, Ag) каталитической активности при дегидрировании шестичленных колец не проявляют.

Это объясняется тем, что должно соблюдаться геометрическое соответствие между активным центром и молекулой. Тот факт, что каталитически активными являются металлы с несколько отличающимися межатомными расстояниями, свидетельствует о том, что при образовании мультиплетного комплекса возможна некоторая деформация валентных углов.

Схематически расположение частиц в мультиплетном комплексе при дегидрировании циклогексана на секстете представлено на рис. 3.3

При перераспределении связей на активном центре углеродные атомы 1 и 6 притягиваются к атому катализатора б, 5 и 4 – к атому з, а 3 и 2 – к

атому *e*, а атомы водорода  $\text{CH}_2$  групп притягиваются к атомам катализатора *a*, *b* и *d*. В результате разрываются шесть связей  $\text{C-H}$ , образуется три связи  $\text{C=C}$  и три связи  $\text{H-H}$ , т.е. продуктами являются молекула бензола и три молекулы водорода.

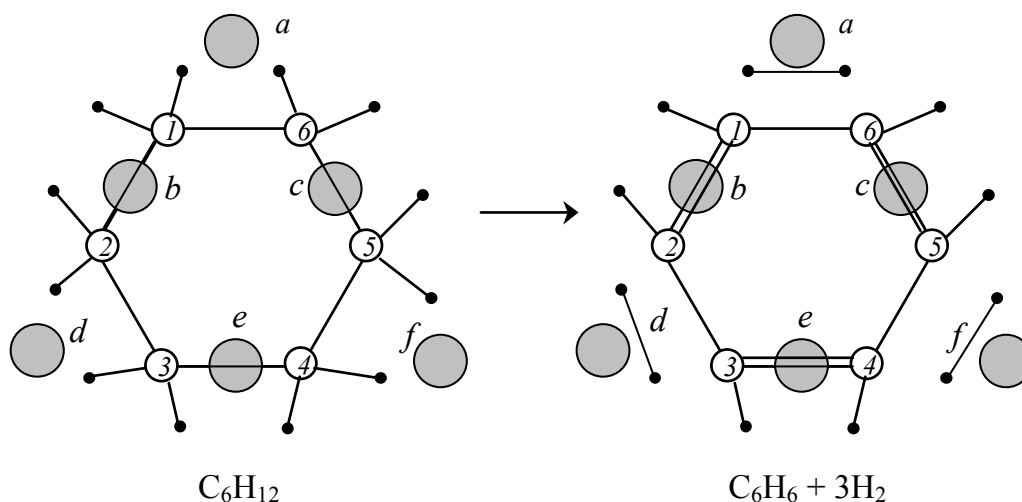
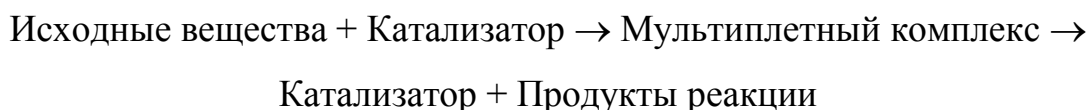


Рис.3.3. Схема дегидрирования циклогексана

Таким образом, мультиплетная теория дает возможность качественно объяснить эмпирические закономерности, установленные при изучении каталитических превращений многих органических веществ. Однако в последующих работах были обнаружены и отступления от простой схемы геометрического соответствия. Например, оказалось, что активный центр дегидрирования циклогексана на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  состоит не из шести, а из двух атомов, а на том же катализаторе при определенных условиях могут быть дегидрированы и пятичленные циклы. Все это показывает, что истинный механизм каталитического действия сложнее простой схемы мультиплетной теории.

Кроме принципа геометрического соответствия в теорию позже было внесено еще одно положение – *принцип энергетического соответствия*. В соответствии с этим принципом энергия активации гетерогенной каталитической реакции является сложной величиной, которую можно в первом приближении представить зависящей от двух составляющих. Первая из

них определяется энергией связи между атомами в реагирующей молекуле, а другая – энергией взаимодействия реагирующей молекулы с атомами катализатора при образовании мультиплетного комплекса. Отсюда вытекает положение о зависимости каталитической активности катализатора от его сродства к реагирующим частям молекулы. Представим гетерогенную каталитическую реакцию следующей схемой:



Для протекания первой стадии (образования мультиплетного комплекса) реагирующая молекула должна получить энергию, необходимую для разрыва связей. С другой стороны, при этом выделяется энергия образования мультиплетного комплекса. В первом приближении разность этих энергий и есть энергия активации. При очень малом сродстве катализатора к субстрату снижение энергии активации будет незначительным, а каталитическая активность – низкой. По мере увеличения сродства катализатора к субстрату энергия активации все больше понижается, а каталитическая активность возрастает. Но продукты реакции образуются на второй стадии – распада мультиплетного комплекса. Для осуществления этой стадии мультиплетный комплекс должен получить энергию, необходимую для разрыва связей в нем, при этом же выделяется энергия образования конечных продуктов. Скорость второй стадии и определяется разностью этих энергий. Поэтому увеличение сродства катализатора к субстрату приводит к ускорению каталитического процесса только до определенного предела, пока скорость реакции определяется первой стадией. При значительном увеличении прочности связи в мультиплетном комплексе общая скорость реакции будет определяться второй стадией, энергия активации которой будет возрастать, что приведет к торможению процесса.

Как уже отмечалось, теория мультиплетов в первую очередь применима для объяснения каталитического действия металлических катализато-

ров со сравнительно однородной поверхностью. В промышленном производстве очень часто применяются катализаторы на носителях, т.е. такие, у которых каталитически активное вещество наносится на поверхность какого-либо твердого тела с хорошо развитой поверхностью (силикагель, алюмогель, асбест, активированный уголь и т.п.). Носитель сам по себе не проявляет каталитического действия, но он увеличивает удельную активность катализатора, в небольших пределах может изменять каталитическую активность, а иногда и избирательность, повышает термическую устойчивость и устойчивость к ядам.

Эти эффекты можно связать с блочным строением поверхности носителя. Наличие различных микротрещин и других дефектов приводит к тому, что поверхность носителя состоит из большого числа отдельных микроучастков (блоков), разделенных геометрическими и энергетическими барьерами. Атомы катализатора, попадая на отдельные блоки, могут перемещаться по поверхности лишь в пределах блока, так как для перехода на соседний блок требуется избыточная энергия для преодоления барьера (рис. 3.4). Эти блоки Н.И. Кобозев назвал *«областями свободной миграции»*, или просто *«областями миграции»*.

Таким образом, нанесенные атомы катализатора располагаются на поверхности в виде отдельных агрегатов, «ансамблей», состоящих из некоторого числа атомов, локализованных в областях миграции.

Определим *общую каталитическую активность  $A$*  катализатора как число молекул субстрата, реагирующих в 1 с на всех атомах катализатора, находящихся на поверхности 1 г образца. Если каталитически активными будут любые комбинации атомов катализатора, находящихся на поверхности носителя в областях миграции, то общая каталитическая активность должна быть прямо пропорциональна числу нанесенных атомов катализатора  $N$ , а *удельная активность* (активность на один атом катализатора)

$a = A/N$  должна быть постоянной. Если же каталитически активными будут лишь определенные сочетания атомов ( $n$ -атомные ансамбли), каталитическая активность будет пропорциональна вероятности образования  $n$ -атомного ансамбля.

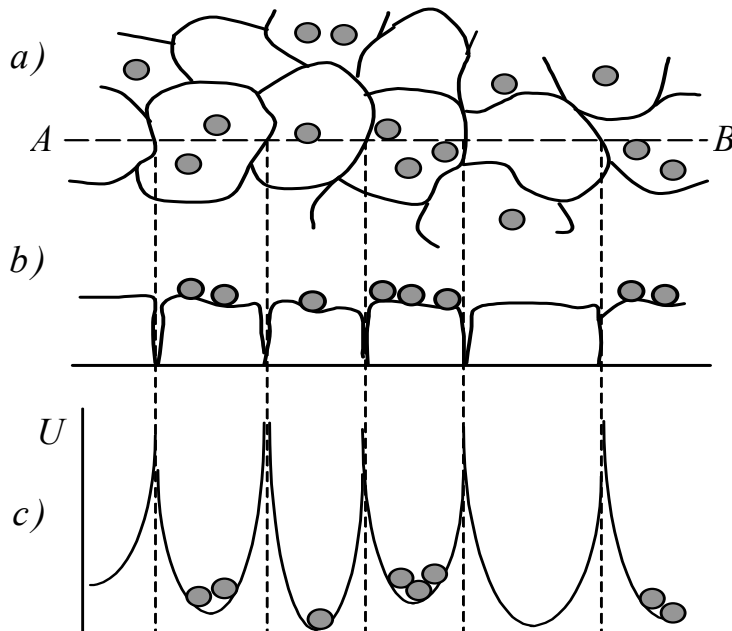


Рис.3.4. Распределение атомов катализатора по областям свободной миграции катализатора: геометрические барьеры на поверхности носителя ( $a, b$ ); энергетические барьеры на поверхности носителя ( $c$ )

Многочисленные исследования показали, что в большинстве случаев кривые зависимости общей активности от числа нанесенных атомов катализатора имеют максимум, а удельной активности – также имеют максимум или уменьшаются по экспоненте при увеличении  $N$ . Таким образом, опыт подтвердил избирательность каталитического действия различных ансамблей. Исходя из этих данных, Н.И. Кобозев в 1939 г. разработал теорию, которая получила название *теории активных ансамблей*.

Основное положение теории можно сформулировать следующим образом: источником каталитической активности является находящаяся на поверхности атомная (докристаллическая) фаза катализатора, относительно которой поверхность носителя (или кристаллическая фаза самого катализатора) является инертной подкладкой. Для каждого процесса каталитиче-

ски активным центром является ансамбль из определенного числа  $n$  атомов катализатора.

Рассмотрим распределение атомов на поверхности катализатора, состоящего из отдельных областей миграции. Если удельная поверхность носителя  $S$ , а средняя величина площади одной области  $\Delta$ , то число областей миграции на поверхности 1 г носителя равно

$$Z_o = \frac{S}{\Delta} \quad (3.2)$$

Если на поверхность 1 г носителя нанесено  $N$  атомов катализатора, то в среднем на одну область приходится

$$\nu = \frac{N}{Z_o} \quad (3.3)$$

атомов. В действительности же в разные области миграции может попасть разное количество атомов. Вероятность попадания одного атома из их общего числа  $N$  в одну из  $Z_o$  областей равна  $1/Z_o$ , а вероятность попадания  $n$  атомов –  $(1/Z_o)^n$ . Остальные  $(N - n)$  атомов попадут в любую из оставшихся  $(Z_o - 1)$  областей. Тогда вероятность  $W_o$  образования  $n$ -атомного ансамбля атомов катализатора будет

$$W_o = \left(\frac{1}{Z_o}\right)^n \cdot \left(\frac{Z_o - 1}{Z_o}\right)^{N-n} \quad (3.4)$$

Так как все атомы одинаковы и могут быть переставлены местами без изменения распределения, то для получения полной вероятности образования  $n$ -атомного ансамбля вероятность нужно умножить на число сочетаний из  $N$  по  $n$ :

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \left(\frac{1}{Z_o}\right)^n \cdot \left(1 - \frac{1}{Z_o}\right)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \left(\frac{\nu}{N}\right)^n \cdot \left(1 - \frac{\nu}{N}\right)^{N-n} \quad (3.5)$$

Поскольку общее число атомов катализатора  $N$  ( $10^{20} - 10^{23}$ ) значительно больше числа атомов  $n$  в ансамбле (1–10), можно использовать предельный переход:

$$W_n = \lim_{N \rightarrow \infty} W_{N \rightarrow \infty} \quad (3.6)$$

Для отдельных сомножителей уравнения (3.5) имеем:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{v^n}{n!} = \frac{v^n}{n!} \quad (3.7)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N!}{N^n (N-n)!} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(N-1) \dots (N-n+1)}{N^n} = \lim_{N \rightarrow \infty} 1 \cdot \left(1 - \frac{1}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) \quad (3.8)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{N-n} \approx \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{-N/v} \right]^{-v} = e^{-v} \quad (3.9)$$

Окончательно для вероятности образования получаем

$$W_n = \frac{v^n}{n!} e^{-v} \quad (3.10)$$

Таким образом, видно, что распределение атомов катализатора на блочной поверхности носителя подчиняется закону Пуассона. Как видно из рис. 3.5, все кривые проходят через максимум, т.е. в зависимости от концентрации на поверхности носителя образуются главным образом ансамбли из определенного числа атомов.

Если каталитически активным является лишь определенный  $n$ -атомный ансамбль, то число таких ансамблей на поверхности 1г носителя равно

$$Z_n = Z_0 W_n = Z_0 \frac{\left(\frac{N}{Z_0}\right)^n}{n!} e^{-N/Z_0} \quad (3.11)$$

Обозначим через  $r_n$  активность одного  $n$ -атомного ансамбля, тогда общая  $A$  и удельная  $a$  активности катализатора будут равны соответственно:

$$A_n = r_n \cdot Z_n = r_n Z_0 \frac{1}{n!} \left( \frac{N}{Z_0} \right)^n e^{-N/Z_0} \quad (3.12)$$

$$a_n = \frac{A}{N} = r_n \frac{1}{n!} \left( \frac{N}{Z_0} \right)^{n-1} e^{-N/Z_0} \quad (3.13)$$

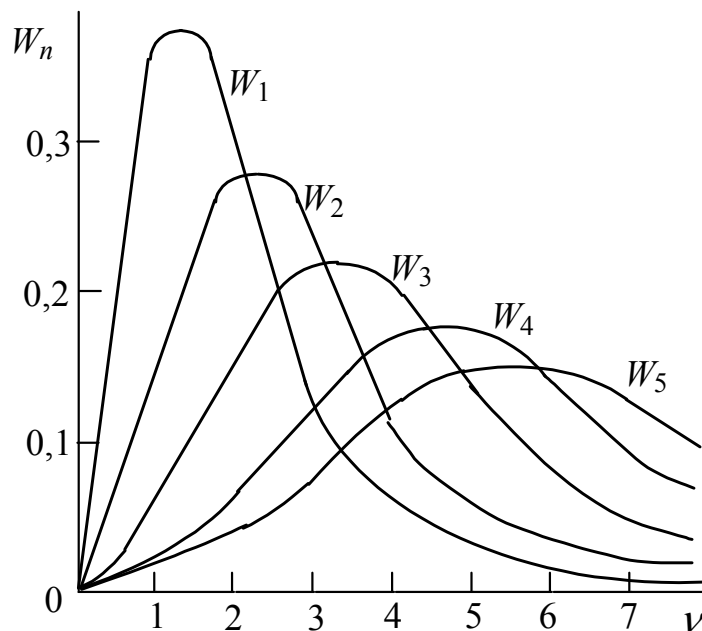


Рис.3.5. Вероятность образования  $n$ -атомного ансамбля в зависимости от среднего числа атомов в области свободной миграции

Обе эти зависимости дают максимум по  $N$ . Продифференцируем их по  $N$ :

$$\frac{dA_n}{dN} = r_n \frac{1}{n!} \left( \frac{N}{Z_0} \right)^{n-1} e^{-N/Z_0} \left( n - \frac{n}{Z_0} \right) \quad (3.14)$$

$$\frac{da_n}{dN} = r_n Z_0 \frac{1}{n!} \frac{N^{n-2}}{Z_0^{n-1}} e^{-N/Z_0} \left( n - 1 - \frac{n}{Z_0} \right) \quad (3.15)$$

Так в точке максимума производные равны нулю, то из уравнений следует:

$$n = \frac{N_{\text{макс}}^A}{Z_0} \quad \text{и} \quad n - 1 = \frac{N_{\text{макс}}^a}{Z_0}. \quad (3.16)$$

Решая эту систему из двух уравнений, получим условия, которые позволяют из экспериментальных данных определять число атомов в активном ансамбле и число областей миграции на поверхности носителя:

$$n = \frac{N_{\text{макс}}^A}{N_{\text{макс}}^A - N_{\text{макс}}^a} \quad (3.17)$$

$$Z_o = N_{\text{макс}}^A - N_{\text{макс}}^a \quad (3.18)$$

Если  $n = 1$ , то уравнение (3.13) принимает вид:

$$a_1 = r_1 \cdot e^{-N/Z_o} \quad (3.19)$$

т.е. если экспериментальная кривая удельной активности не имеет максимума и экспоненциально спадает с повышением концентрации катализатора, то активным центром является одноатомный ансамбль.

### 3.3. Классификация гетерогенных катализаторов

По типу механизма каталитического действия катализаторы делятся на два вида: локального и коллективного.

Катализаторы локального механизма, в свою очередь, подразделяются на катализаторы ионного (кислотно-основного), комплексообразующего, электронного действия. При локальном механизме взаимодействие катализатора с реагентом обусловлено индивидуальными свойствами атомов поверхности катализатора, выступающих в качестве активных центров. В этом случае гетерогенно-каталитическая реакция протекает в соответствии с законами гомогенного катализа.

Основная функция катализаторов ионного типа – это введение протона или положительного иона в реагирующую молекулу (кислотный катализ), либо удаление протона или аниона из молекулы (основной катализ). В свою очередь кислотно-основной катализ можно разделить на специфический (с участием ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ ), общекислотный либо общесосновной (с участием любой кислоты или основания), а также на электрофильный либо нуклеофильный (с участием кислот и оснований Льюиса). К катализаторам ионного типа относятся алюмосиликаты, оксиды алюминия и

кремния, минеральные кислоты, галогениды трехвалентных металлов, гидроксиды, оксиды, сульфиды, карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, синтетические ионообменные смолы (катиониты и аниониты). По механизму ионного катализа протекают процессы полимеризации, алкилирования, арилирования, каталитического крекинга, гидролиза, этерификации.

Группа катализаторов электронного катализа включает соединения со структурой металлических и ковалентных кристаллов – это металлы и полупроводники. От других катализаторов они отличаются электропроводностью. Действие металлов и их ионов объясняется облегченным электронным переходом с *d*-орбитали на *s*-орбиталь, то есть сродством к электрону электронных дырок.

К катализаторам электронного типа относятся простые и сложные оксиды и сульфиды с полупроводниковыми свойствами, например:  $V_2S_3$ ,  $CuFeO_2$ ,  $Ca_2Se_3$ ,  $Ca_2As_3$ , а также переходные металлы и их сплавы. Чаще всего в этом классе катализаторов выступают элементы с частично незаполненными *d*-орбиталями в любой степени окисления, и редкоземельные элементы с недостроенными *f*-орбиталями.

К реакциям, протекающим по электронному механизму, относятся реакции окисления-восстановления, гидрирования-дегидрирования.

Катализаторы комплексообразующего катализа. В этом случае взаимодействие между органической молекулой и катализатором приводит к образованию двух типов комплексов:

- *донорно-акцепторных*, образуемых донорной связью с участием *s*- и  $\pi$ -орбиталей;
- *координационных*, образуемых дативными координационными связями с участием *s*- и *p*-орбиталей.

В комплексах первого типа реализуется льюисовский механизм катализа. В комплексах второго типа атом (ион) металла играет роль централь-

ного атома (иона), лигандами которого служат атомы решетки и адсорбированные молекулы. При координации наблюдается ослабление определенного типа связи в молекуле, в результате чего молекула становится более реакционноспособной.

Катализаторы коллективного механизма подразделяются на катализаторы электронного, полупроводникового действия. При *коллективном механизме* каталитическое действие определяется свойствами катализатора как твердого тела. Здесь важную роль играют энергетические состояния электронов вещества катализатора в твердом состоянии и геометрия атомов в кристаллической решетке.

### 3.4. Состав катализаторов

В гетерогенном катализе редко используются индивидуальные вещества. Обычно гетерогенный катализатор является композицией нескольких веществ. К этому классу катализаторов относят следующие виды: модифицированные, смешанные и катализаторы на носителя (нанесенные).

**Промоторы (модификаторы)** – это введенные в твердое тело или его поверхность атомы (ионы) другой валентности, резко отличающихся от него зарядом, потенциалом ионизации, донорно-акцепторской активностью или другими свойствами. Подобные добавки в несоизмеримых с основным компонентом катализатора количествах изменяют его свойства. К примеру, катализатор синтеза аммиака на основе железа содержит еще 4 компонента-модификатора в следующих количествах, %масс.:  $SiO_2$  1,1;  $CaO$  –3;  $K_2O$  –1;  $Al_2O_3$  –3,5.

Катализатор *БАВ* (барий-алюмо-ванадиевый) и того больше компонентов – 6. Стехиометрическая формула этого катализатора имеет вид:  $V_2O_5 \times 12SiO_2 \times 0,5Al_2O_3 \times 2K_2O \times 3BaO \times KCl$ . По отдельности эти вещества не проявляют каталитической активности. Однако при совмест-

ном введении в состав катализатора они в значительной мере улучшают многие эксплуатационные характеристики полученной каталитической композиции.

**Смешанные** катализаторы содержат в своем составе несколько активных компонентов, взятых в соизмеримых количествах. В зависимости от способа приготовления это могут быть механические смеси, твердые растворы, новые структуры (шпинели, соли кислот, в кислотных остатках которых содержатся металлы – молибдаты, вольфраматы и др.). Катализируемый процесс в этом случае протекает на поверхностях, образованных несколькими фазами, и поэтому активность и селективность таких катализаторов зависят от состава и соотношения компонентов в такой композиции.

Поверхностный характер каталитических механизмов и потребность экономии дорогих металлов с высокой активностью (*Pt, Pd, Ag, Au, Zn, Os, Re* и др.) в различных процессах привели к созданию *катализаторов на носителях*. Например, катализатор риформинга содержит всего 0,6 %масс. платины, нанесенной на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а катализатор синтеза оксида этилена содержит 11–13 % серебра, а остальное – носитель.

Если относительно недавно носитель рассматривался как инертный компонент, то современная наука считает, что носитель и нанесенный на него металл образуют единую каталитическую систему, где каждый компонент ответствен за те или иные свойства каталитической системы. В том же процессе каталитического риформинга бензиновых фракций платина ответственна за реакции гидрирования-дегидрирования, а оксид алюминия – за реакции изомеризации, дегидроциклизации, алкилирования и др.

Основные требования к носителю таковы:

- развитая поверхность и соответствующий данному типу реакций объем и распределение пор по радиусу;
- сохранение свойств при перегреве.

Наиболее широко в химической технологии применяют такие носители, как алюмосиликаты, цеолиты, кремнезем, оксид алюминия, пемза, активированный уголь, различные виды керамики и неорганические полимеры. Среди перечисленных носителей наибольший интерес представляют цеолиты, отличающиеся широким спектром ценных свойств, которые иногда обеспечивают им самостоятельное применение в качестве катализаторов.

Цеолиты – это кристаллические алюмосиликаты с общей формулой  $Me_{2/n}O \times Al_2O_3 \times xSiO_2 \times pH_2O$ , где  $Me$  – щелочной ( $n = 1$ ), щелочно-земельный ( $n = 2$ ) или редкоземельный ( $n = 3$ ) металл,  $x$  – силикатный индекс, определяющий тип цеолита; он может меняться в широких пределах. Для цеолитов типа  $A$   $x = 1,8-2,3$ ; типа  $X$  –  $2,3-3$ ; типа  $Y$  –  $3-6$ ; типа  $T$  (эрионит) –  $6-7$ ; типа  $L$  –  $10-35$ .

Кристаллическая решетка природных цеолитов включает цепочки тетраэдров  $[(Si, Al)O_4]$ , связанных атомами кислорода. Атомы алюминия в цеолитах с двухвалентными катионами несут нескомпенсированные отрицательные заряды, создающие в полости кристалла сильное электростатическое поле, достаточное для поляризации попадающих внутрь цеолита молекул углеводорода с образованием карбоний-катиона.

Цеолиты легко вступают в реакции ионного обмена с каталитически активными металлами ( $Pt$ ,  $Ni$ ,  $Pd$  и др.). Цеолиты с одновалентными ионами  $Na^+$ ,  $K^+$  имеют низкую кислотность. Чтобы ее повысить, проводят обменные реакции с ионами  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и др. При этом получают *синтетические* цеолиты. Синтетические цеолиты более устойчивы к отравлению сернистыми соединениями, имеют более регулярное строение. Технология производства синтетических цеолитов позволяет получать носители с заданными размерами полостей и окон. Этот прием позволяет ограничивать проникновение внутрь кристаллической решетки цеолитов молекул определенного размера. За этот «просеивающий» эффект цеолиты получили второе название молекулярных сит.

Перспективными носителями считаются волокнистые материалы, сплетенные из огнеупорных  $SiO_2$  и  $ZnO_2$ . Эти материалы отличаются высокой пористостью и термостойкостью и могут применяться при температурах до  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Представляют интерес также блочные носители, изготовленные из керамики (муллита  $2Al_2O_3 \times 2SiO_2$  или кордиерита  $2MgO \times 5SiO_2 \times 2Al_2O_3$ ), карбидов и нитридов кремния или оксида циркония. Достоинством таких носителей является высокая удельная геометрическая поверхность и низкое гидравлическое сопротивление в сочетании с достаточной теплопроводностью и химической стойкостью. Их высокая стоимость компенсируется длительным сроком службы, нанесенного на них катализатора.

### **3.5. Основные структурные параметры гетерогенных катализаторов**

Прежде чем переходить к формальному описанию кинетики гетерогенно-каталитических процессов, рассмотрим кратко структуру зерна катализатора. Современные катализаторы представляют собой пористое тело, на стенках пор которого размещены активные центры, которые могут быть отдельными атомами или группами атомов (кластерами) и микрокристаллами нанометрового размера.

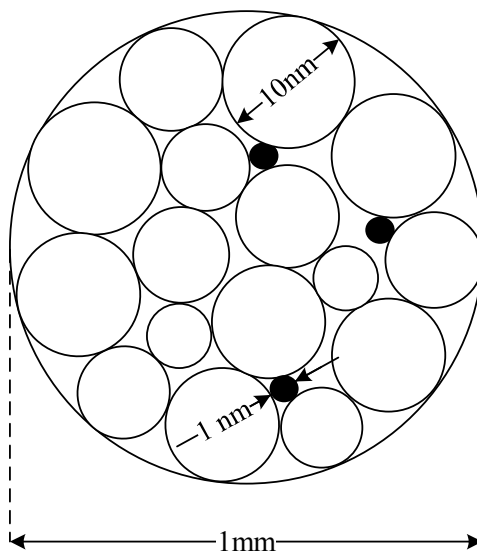


Рис. 3.6. Структура зерна катализатора

**Размер зерна катализатора.** Зерно катализатора чаще всего имеет сферическую форму и обычно его размер лежит в интервале от трех до шести миллиметров. Зерна меньшего размера используются сравнительно редко, так как возрастает вероятность уноса зерна из реакционной зоны реактора. Зерна большего размера также используются сравнительно редко, так как уменьшается степень использования катализаторов. Схематическое изображение зерна катализатора приведено на рис. 3.6.

**Удельная поверхность катализатора.** Удельная поверхность катализатора  $S_{уд}$  определяется как отношение доступной поверхности катализатора к его объему или массе. Удельная поверхность катализатора лежит обычно в интервале от нескольких  $m^2$  до нескольких сотен  $m^2/cm^3$ . Меньшие значения удельной поверхности обычно не используются, за редкими исключениями, когда реакция протекает очень быстро и, например, в реакции окисления аммиака применяется не катализатор в форме зерен, а сеточки из тонких платиновых проволок. Удельная поверхность катализатора больше  $500 m^2/cm^3$  не используется, так как с дальнейшим увеличением удельной поверхности резко падает механическая прочность зерна катализатора, что приводит к его недолговечности в промышленных условиях. Экспериментальное определение удельной поверхности основано на урав-

нении Бруннауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) полислойной адсорбции. Идея метода заключается в том, что, зная какую площадь занимает на поверхности молекула сорбируемого газа и используя теоретическую изотерму, можно найти площадь поверхности. В качестве сорбируемого газа чаще всего используется азот. Площадь, занимаемая молекулой азота, равняется 0,162 кв.нм. Удельная поверхность является одной из наиболее важных характеристик катализатора.

**Пористость** катализатора связана с его удельной поверхностью и влияет на площадь соприкосновения его с реагентами. Для каталитических процессов имеет решающее значение доступность внутренней поверхности гетерогенного катализатора для реагирующих веществ, т.к. чем больше поверхность контакта, тем больше скорость их превращения в целевой продукт в единицу времени, т.е. производительность.

Промышленные катализаторы всегда имеют развитую внутреннюю поверхность, иначе внешняя поверхность, весьма небольшая, быстро подвергалась бы отравлению, и катализатор вскоре утрачивал бы свою активность. Чем выше пористость катализатора и чем меньше диаметр его пор, тем больше внутренняя поверхность.

Для получения катализаторов с развитой пористой структурой применяют специальные методы их приготовления. Высокоразвитой структурой обладают некоторые природные либо искусственные высокопористые адсорбенты, такие как алюмосиликаты, цеолиты, силикагель, алюмогель, активированный уголь и др. Эти вещества также используют в качестве носителей для металлосодержащих компонентов каталитических систем.

Вместе с пористой структурой большое значение имеет и кристаллическая структура катализатора. Известно, например, что каталитическая активность в реакциях дегидрирования  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на несколько порядков выше, чем активность  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**Порозность.** Пористая структура катализатора лишь частично характеризуется величиной удельной поверхности. Для более точного описания структуры зерна катализатора используется параметр, называемый порозностью и определяемый как отношение свободного объема зерна катализатора к общему объему зерна катализатора. Порозность обычно обозначается буквой  $\epsilon$  и лежит в интервале от 0,1 до 0,5. Естественно, что величина порозности связана с величиной удельной поверхности. Чем больше удельная поверхность, тем больше порозность. Однако прямой связи между ними нет.

**Радиус пор.** Еще одной величиной, характеризующей пористую структуру зерна, является радиус пор, который обычно лежит в интервале от 1 нм до 1 мкм. Чем меньше радиус пор при одном и том же значении порозности, тем больше удельная поверхность. Однако поры меньшего радиуса, чем 1 нм, не используются, так как эта величина сравнима с размером реагирующих молекул, и массоперенос внутри таких зерен становится очень затрудненным. Поры с размером, большим, чем 1 мкм, также встречаются редко, так как с увеличением размера пор происходит уменьшение удельной поверхности. Вместе с тем поры крупного размера обеспечивают хороший массоперенос и часто называются транспортными порами. Существует структура зерна, которая совмещает достоинство крупных и мелких пор одновременно. Это так называемое бидисперсная структура, т.е. очень мелкие зерна с порами нанометрового размера образуют крупное зерно с транспортными порами микронного размера.

**Извилистость.** Извилистость – это величина, характеризующая диффузионные свойства пористых структур. Извилистость определяется как отношение пути, пройденного молекулой при диффузии через пористую среду, к пути, пройденного молекулой при диффузии через однородную среду той же толщины, и обычно обозначается буквой  $\zeta$ . В реальных катализаторах извилистость лежит в интервале от 2 до 8.

Отметим, что перечисленные структурные параметры катализатора не полностью характеризуют его пористую структуру. Существуют иные более тонкие характеристики, относящиеся к распределению пор по радиусу, форме и т.д.

### 3.6. Технологические свойства гетерогенных катализаторов

Основными среди них являются активность (A) и селективность (S) и производительность (Π).

**Активность** ( $\text{кг}/\text{м}^2 \text{ ч}$ ) – общая скорость реакции на катализаторе, и она может быть рассчитана по формуле

$$A = \frac{G_n}{F \cdot \tau}, \quad (3.20)$$

где  $G_n$  – количество превращенного реагента за время  $\tau$  на единице поверхности  $F$ .

Активность катализатора характеризуется мерой его ускоряющего воздействия по отношению к данной реакции.

Время от момента загрузки свежего катализатора в реактор до момента выгрузки отработанного катализатора из реактора называется *циклом* его работы. Активность катализатора неодинакова в разные периоды эксплуатации катализатора.

Весь цикл работы катализатора, связанный с изменением его активности, можно разделить на три периода:

- разработка катализатора;
- период постоянной активности – срок жизни катализатора;
- дезактивация катализатора.

В *период разработки* происходит самопроизвольный рост активности катализатора под воздействием реакционной среды.

*Период постоянной активности* для разных катализаторов может меняться в широких пределах: от нескольких минут до нескольких лет, требования к сроку жизни катализатора определяются стоимостью замены дезактивированного катализатора свежим катализатором и возможностью его регенерации. При высокой стоимости замены сокращение числа этих операций дает весьма ощутимый экономический эффект.

*Период падения активности* катализатора связан с его *дезактивацией*, которая может быть обусловлена явлениями старения, утомления, зауглероживания, синтеринга, отравления контактными ядами.

Старение – это естественный процесс, при котором активность постепенно уменьшается по всему слою катализатора. Старение может быть вызвано различными факторами, например, длительным воздействием высоких температур, истиранием частиц катализатора при трении друг о друга. Как правило, быстрее стареют более мелкие частицы твердого катализатора.

Утомление – это неравномерное падение активности в слое катализатора – опасный процесс, т.к. проявляется задолго до истечения срока жизни катализатора в результате неправильной его загрузки и эксплуатации. Утомление характерно для процессов в стационарном слое катализатора.

Зауглероживание происходит в процессах переработки углеводородного сырья. Катализатор покрывается углеродистыми отложениями (коксом) в форме высококонденсированных ароматических структур, которые образуются в результате глубоких химических превращений. Среди подобных процессов можно назвать каталитический крекинг и риформинг, гидрокрекинг, дегидрирование и изомеризацию. Отложения кокса блокируют поверхность катализатора, вследствие чего его активность резко снижается за короткое время, которое иногда составляет 10–30 мин. Зауглероженный катализатор поддается восстановлению. Например, в процессе каталитического крекинга восстановление зауглероженного катализатора достигается

в регенераторе при повышенной температуре путем выжига кокса кислородом воздуха.

Синтеринг (спекание) обычно является результатом окислительной регенерации, во время которой температура катализатора достигает  $600^{\circ}\text{C}$  и выше, либо следствием высокотемпературного процесса с плохо организованным теплоотводом. Спекание сокращает величину активной поверхности в результате укрупнения кристаллитов металлического или оксидного катализатора и повышает гидравлическое сопротивление аппарата. Поэтому одной из задач в решении этой проблемы является стабилизация структуры компонентов катализатора. Стабилизация осуществляется путем структурного промотирования. Таким промотором, например, при синтезе аммиака служит оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который, внедряясь между кристаллами железа, предотвращает их агломерацию. Аналогичное действие оказывает на никелевый катализатор в процессе гидрирования углеводородов оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Не менее важной является также стабилизация носителя, ибо он обеспечивает металлическому катализатору высокоразвитую поверхность.

Отравление – это частичная, либо полная потеря активности катализатора под действием веществ, называемые контактными ядами. При отравлении наблюдается специфическое действие яда по отношению и к катализатору, и к самой реакции.

Механизм отравления металлических катализаторов контактными ядами может быть связан:

- с воздействием молекул, содержащих неметаллы  $N$ ,  $P$ ,  $As$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $Se$ . Это могут быть и свободные элементы из этой группы, кроме азота. Они связывают металл катализатора за счет неподеленных электронных пар (сероводород, тиофен, арсин, фосфин и др.);

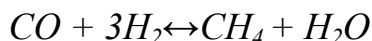
- с отсоединением металлов (ионов *Hg, Pb, Bi, Sn, Cd, Fe* и т.д.) с последующим образованием интерметаллических соединений с участием *d*-электронов;

- с воздействием молекул, содержащих кратные связи (*CO, HCN* и др.), с более высокими адсорбционными характеристиками, чем другие вещества реакционной массы.

Катализатор защищают от контактных ядов несколькими приемами:

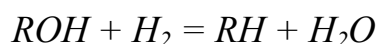
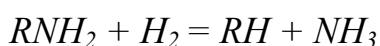
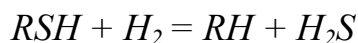
- переводом яда в неактивное состояние;
- очисткой сырья от контактных ядов на стадии его подготовки;
- применением катализаторов, устойчивых к контактным ядам.

В качестве примера применения первого способа защиты можно привести прием удаления *CO*, содержащегося в поступающем на синтез аммиака водороде, с помощью самого водорода (*CO* – контактный яд для железного катализатора):



Получаемый метан – инертная примесь к водороду и поэтому не представляет вреда для катализатора.

Примером второго способа защиты платинового катализатора процесса риформинга является предварительная гидроочистка бензиновых фракций от серо-, азот- и кислородсодержащих соединений перед направлением их на платформинг:



Приведенные выше реакции протекают на стойком к действию каталитических ядов алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе (*АКМ*).

Именно разработка каталитических композиций, стойких к ядам, является наиболее интересным и перспективным направлением совершенствования каталитических систем.

Указанные выше способы защиты катализаторов от ядов не являются независимыми друг от друга и поэтому могут применяться в одном процессе одновременно.

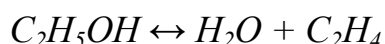
Еще одной причиной падения активности катализатора является отложение на его поверхности минеральных примесей, содержащихся в сырье. Эти примеси хемосорбируются, изменяя химический состав поверхности катализатора.

**Селективность** (*избирательность*) – важнейший показатель качества катализатора, который заключается в преимущественном ускорении им целевой реакции в сравнении с побочными реакциями. Она измеряется величиной относительной скорости образования целевого продукта:

$$S = -\frac{r_A}{R} = -\frac{r_A}{A} \quad (3.21)$$

где  $r_A$  – скорость образования целевого продукта, рассчитанная по реагенту  $A$ ;  $A=R$  – общая скорость реакции (активность).

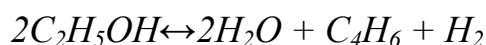
Если одновременно возможно протекание нескольких параллельных реакций, то можно подобрать для каждой из них собственные селективные катализаторы. Например, дегидратация этанола может протекать в присутствии оксида алюминия или оксида тория преимущественно с образованием этилена и воды:



В присутствии металлических катализаторов (серебра, меди и др.) этанол практически полностью дегидрируется:



В присутствии бифункционального катализатора ( $Al_2O_3 + ZnO$ ) с достаточно высокой скоростью идут реакции дегидратации и дегидрирования с образованием 1,3-бутадиена:



Величина селективности может изменяться довольно в широких пределах, в зависимости от самого катализатора и от технологического процесса. Принято считать приемлемой селективностью величиной не менее 0,85.

Селективность зависит от многих факторов. Один из них – число координационных мест у активного атома поверхности. Наибольшей селективностью обладают катализаторы кристаллической структуры с большей однородностью активных центров. Другими факторами, влияющими на селективность, являются природа и структура носителей, а также природа сырья. К примеру, нефтехимическое и углехимическое сырье различаются по групповому составу и характеру примесей. Поэтому промышленные катализаторы должны обладать достаточной гибкостью к переработке сырья разного состава без потери селективности.

**Производительность.** Ее измеряют количеством продукта, которое можно получить в единицу времени с единицы объема катализатора и измеряют в  $\text{кг/ч} \cdot \text{м}^3$ .

$$\Pi = \frac{G_{np}}{V_{kat} \cdot \tau} \quad (3.22)$$

**Температура зажигания** катализатора ( $T_3$ ) – это минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скоростью. Чем выше активность катализатора, тем ниже температура зажигания. Они связаны формулой:

$$T_3 = \frac{K}{A} \quad (3.23)$$

где  $K$  – константа, определяемая природой катализатора.

При низкой температуре зажигания расширяется рабочий интервал между  $T_3$  и режимной температурой процесса, упрощается конструкция реактора, сокращаются энергетические затраты, стабилизируется технологический режим. Для экзотермических процессов при некотором значении  $T_3$  количество выделяющегося тепла становится равным отводимому

теплу. В этом случае  $T_z$  является той минимальной температурой, при которой обеспечивается автотермичность процесса.

Особенно важно иметь невысокую температуру зажигания катализатора для проведения обратимых экзотермических реакций, когда невысокие температуры проведения процесса позволяют сместить равновесие в сторону получения ее продуктов.

**Механическая прочность** катализатора должна быть такой, чтобы он не разрушался под собственной массой в реакторах со стационарным слоем катализатора и не истирался в процессах с кипящим слоем катализатора. Именно из-за отсутствия износостойких катализаторов зачастую сдерживается перевод ряда химико-технологических процессов из стационарного в кипящий слой катализатора.

**Термостойкость** катализатора. К этому показателю требования достаточно жесткие. Катализатор должен выдерживать перегрев в 50–100°C выше регламентной. Это важно с точки зрения возможности регенерации катализатора. К примеру, в каталитическом крекинге углеводородного сырья рабочая температура в реакторе равна 480–530°C, а температура регенерации катализатора – 600–620°C.

### 3.7. Приготовление катализаторов

Технология приготовления катализаторов включает несколько стадий, например, осаждение, сушка, прокаливание, формование и т.д. Наиболее широко применяется метод приготовления каталитических систем растворением солей металлов или соосаждением, что позволяет смешивать компоненты катализатора на молекулярном уровне. В последнее время нашел распространение метод «золь-гель», которым получают золь с частицами, суспендированными в жидкости. Меняя заряд поверхности частиц путем регулирования pH среды, превращают золь в гель. При этом частицы золя

сжимаются с образованием непрерывной жесткой сетки с однородным распределением компонентов. В поры геля, как и в носитель, можно ввести различные катионы. При изготовлении многокомпонентных систем используют плазменные и лазерные методы, обеспечивающие субмикроскопические размеры частиц. Например, кремниевый порошок может быть получен разложением  $SiH_4$  лазером.

Другой известный метод приготовления каталитических систем включает механохимическую обработку смеси твердых компонентов катализатора в вибрационных или планетарных мельницах, обеспечивающих получение однородной и высокодисперсной смеси с размером частиц 0,1–10 мкм и слоистой внутренней структурой с повышенной долей дефектов.

### 3.8. Механизм гетерогенно-каталитических процессов

Гетерогенная каталитическая реакция  $A \rightarrow B$  протекает в несколько стадий, последовательность которых может быть описана следующей схемой.

1. Диффузия реагента  $A$  из потока сырья к внешней поверхности катализатора (внешняя диффузия);
2. Диффузия  $A$  в порах катализатора к его внутренней поверхности (внутренняя диффузия);
3. Адсорбция (хемосорбция) реагента  $A$  на внутренней поверхности катализатора;
4. Химическая реакция на внутренней поверхности катализатора;
5. Десорбция продукта  $B$  с внутренней поверхности в порах катализатора;
6. Диффузия продукта  $B$  из пор катализатора к его поверхности;
7. Диффузия продукта  $B$  от внешней поверхности катализатора в поток.

Анализ влияния отдельных стадий на общую скорость процесса показывает, что наиболее предпочтительно проводить процесс в кинетической

области, т. к. в этом случае отсутствует диффузионное торможение, и скорость реакции будет определяться соотношением скоростей адсорбции реагента и десорбции продукта. Для ускорения такой реакции применяют вариации кинетических факторов: температуры, давления, концентрации, подбор катализатора.

В предыдущей теме было отмечено, что в зависимости от того, какая из стадий протекает с меньшей скоростью, различают кинетически и диффузионно контролируемые области протекания гетерогенно-каталитических процессов.

Более детально различают четыре области протекания гетерогенно-каталитических процессов:

- *внешидиффузионную*, в которой скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или диффузия продуктов от нее в поток);

- *внутридиффузионную*, когда лимитирует диффузия реагентов из потока от внешней поверхности зерна катализатора к его внутренней поверхности (или наоборот – для продуктов реакции);

- *внешикинетическую*, когда скорость процесса лимитируется самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора.

- *внутрикинетическую*, когда скорость процесса определяется скоростью химической реакции, причем реакция протекает на внутренней поверхности зерна катализатора, что возможно, если химическая реакция идет медленнее и внешней и внутренней диффузии.

На практике четкой границы между указанными выше областями протекания процесса не существует, поэтому проводят анализ поведения реакционной каталитической системы также в промежуточных (переходных) областях. Далее рассмотрим подробнее особенности протекания гетерогенно-каталитического процесса в условиях внешней и внутренней диффузии.

**Внешняя диффузия.** Как было показано выше, в условиях внешней диффузии наиболее медленной стадией гетерогенно-каталитической реакции является перенос реагента из объема к внешней поверхности зерна катализатора или перенос продуктов процесса в обратном направлении. По теории стационарной конвективной диффузии Нернста вблизи поверхности твердого тела (например, зерна катализатора) образуется диффузионный слой, толщина которого  $\delta$  существенно зависит от скорости движения газового или жидкого потока относительно твердой поверхности. Допускается, что внутри диффузионного слоя конвекция отсутствует и происходит основное изменение концентрации между объемом и поверхностью.

Метод определения скорости процесса, протекающего во внешнедиффузионной области, предложил Д.А. Франк-Каменецкий. Этот метод получил название метода равнодоступной поверхности.

При стационарном режиме, когда  $dC/dt = const$ , концентрация реагента внутри диффузионного слоя меняется линейно с расстоянием до поверхности катализатора, поэтому градиент концентрации равен:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\delta} = \frac{c_s - c_v}{\delta}, \quad (3.24)$$

где  $c_s$  – концентрация вещества у внешней поверхности катализатора;  $c_v$  – концентрация вещества в объеме газовой (жидкой) фазы.

По первому закону Фика скорость диффузии, отнесенная к единице площади поверхности катализатора, пропорциональна градиенту концентрации:

$$w_{\text{диф}} = \frac{dn}{Sd\tau} = -D \frac{dc}{dx}, \quad (3.25)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $S$  – площадь поверхности катализатора, на которой происходит диффузия,  $\text{м}^2$ ;  $C$  – концентрация,  $\text{моль}/\text{м}^3$ .

После подстановки (3.24) в (3.25) получим:

$$w_{\text{диф}} = \frac{-D}{\delta} \cdot (c_s - c_v) = \beta \cdot (c_v - c_s). \quad (3.26)$$

Здесь  $\beta = \frac{D}{\delta}$  – коэффициент массопередачи между объемом газовой либо жидкой фазы и внешней поверхностью катализатора;  $\beta$  зависит от размера зерен и толщины диффузионного слоя, возрастая с их уменьшением.

Диффузия реагента к поверхности катализатора сопровождается протеканием каталитической реакции, скорость которой для реакции первого порядка пропорциональна поверхностной концентрации вещества:

$$r_{x.p.} = \frac{dn}{Sdt} = k \cdot c_s. \quad (3.27)$$

В стационарном состоянии скорости реакции и диффузии равны:

$$k \cdot c_s = \beta \cdot (c_v - c_s). \quad (3.28)$$

Выразим  $C_s$  из формулы (3.28) и получим:

$$c_s = \frac{\beta}{k + \beta} \cdot c_v \quad (3.29)$$

и подставив выражение (3.28) в (3.26) получим общее выражение скорости для гетерогенно-каталитического процесса, отвечающее кинетике реакции первого порядка:

$$r = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta} \cdot c_v = k_{эф} \cdot c_v. \quad (3.30)$$

Рассмотрим предельные случаи уравнения (3.30). Если  $k \ll \beta$  (диффузия к поверхности катализатора происходит быстрее химической реакции), то величиной  $k$  в знаменателе уравнения (3.30) можно пренебречь, и оно становится уравнением первого порядка относительно  $C_v$ :

$$r_{x.p} = k \cdot C_v. \quad (3.31)$$

Анализируя уравнения (3.27), (3.30) и (3.31), получаем  $k_{эф} = k$  и  $C_s \approx C_v$ .

Такую область протекания каталитического процесса называют *внекинетической*.

Если  $k \gg \beta$ , (химическая реакция протекает существенно быстрее диффузии), то уравнение (3.30) принимает вид:

$$w_{\text{диф}} = \beta \cdot C_v \quad (3.32)$$

Анализируя уравнения (3.26), (3.30) и (3.31), получаем  $k_{\text{эф}} = \beta$  и  $C_s \approx \frac{\beta}{k} C_v = 0$ .

Такую область протекания каталитического процесса называют *внешнедиффузионной*.

Если коэффициенты  $\beta$  и  $k$  соизмеримы, то считают, что процесс протекает в *промежуточной* области.

**Внутренняя диффузия.** Большинство промышленных катализаторов имеют суммарную площадь внутренней поверхности пор на несколько порядков больше площади внешней поверхности катализатора.

Характер массопереноса внутри пор отличается от внешней (молекулярной) диффузии и зависит во многом от длины свободного пробега молекул  $l$  и диаметра поры  $d=2r$ .

В узких порах, если  $l > d$ , существенно возрастает возможность столкновения молекулы со стенкой поры. В этих условиях эффективный коэффициент диффузии пропорционален диаметру поры. В широких порах  $l < d$ , считают, что массоперенос подчиняется закону Фика для молекулярной диффузии в объеме и в этом случае коэффициент диффузии пропорционален длине свободного пробега молекул  $l$ . При протекании внутри пор гетерогенно-каталитической реакции надо также учитывать дополнительный поток вещества внутри поры за счет разности давлений (внешнего и внутри поры).

Имеются разные модели, с помощью которых описываются процессы массопереноса при внутридиффузионном протекании процессов в зерне катализатора. Здесь мы рассмотрим модель, предложенную советским ученым, лауреатом Нобелевской премии Л.Д. Зельдовичем.

Зельдович рассматривает пористое зерно катализатора в виде сплошной однородной неподвижной среды, куда линейным массопереносом

подводится с поверхности реагент, вступающий затем на стенках поры в реакцию, а продукты реакции диффундируют к поверхности.

Согласно этой модели, пора направлена вдоль максимального градиента концентрации реагента от внешней поверхности к центру зерна. Для сферического зерна пора является конической. Адсорбция реагента на поверхности катализатора не учитывается. При протекании внутри зерна катализатора реакции первого порядка  $B \rightarrow P$  второй закон Фика при стационарной линейной диффузии может быть представлен следующим образом:

$$\frac{dc}{dt} = D_{эф} \cdot \frac{d^2c}{dx^2} - k_{эф} \cdot c = 0 \quad (3.33)$$

где  $D_{эф}$  – эффективный коэффициент диффузии вещества  $B$  в поре зерна;  $k_{эф}$  – эффективная константа скорости реакции.

В равенстве (3.33) первое слагаемое указывает на изменение количества вещества  $B$  в процессе диффузии, а второе – за счет каталитической реакции. При этом знак минус указывает на расходование вещества  $B$ .

Уравнение (3.33) решают при различных краевых условиях. Допустим, что:

*Первое условие:*  $C = C_s$  при  $x = 0$  ( $x$  – расстояние от поверхности зерна).

Здесь  $C_s$  – концентрация  $C_B$  на поверхности зерна.

*Второе условие:*  $\frac{dC}{dx} = 0$  при  $x = d/2$ ; при этом  $d$  – диаметр зерна.

Суть второго условия состоит в том, что диффузия от поверхности поры при  $x = 0$  и  $x = d$  к ее центру симметрична, поэтому касательная кривой в координатах  $(C; x)$  при  $x = d/2$  горизонтальна.

Запишем решение (3.33) в форме  $C = e^{x\lambda}$ , где  $\lambda$  – коэффициент. Далее взяв вторую производную от  $C$ , подставив полученный результат в (3.33) и произведя затем сокращения на  $e^{-x\lambda}$ , получим уравнение:

$$\frac{D_{эф}}{\lambda^2} - k_{эф} = 0, \quad (3.34)$$

откуда, извлекая квадратный корень, находим выражения для коэффициентов

$$\lambda_1 = \left(\frac{D_{\text{эф}}}{k_a}\right)^{1/2} = L, \lambda_2 = -\left(\frac{D_{\text{эф}}}{k_a}\right)^{1/2} = -L. \quad (3.35)$$

В результате имеем два частных решения уравнения (3.33)

$$C_1 = e^{x/L} \text{ и } C_2 = e^{-x/L} \quad (3.36)$$

и общее решение принимает вид:

$$C = A_1 \cdot e^{x/L} + A_2 \cdot e^{-x/L}, \quad (3.37)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – коэффициенты.

С учетом первого из краевых условий ( $C = C_s$ ) можно записать:

$$C_s = A_1 + A_2, \text{ и } A_2 = C_s - A_1. \quad (3.38)$$

На основе второго краевого условия можно записать:

$$\frac{2A_1}{d} \cdot e^{d/2L} - \frac{2A_2}{d} e^{-d/2L} = 0$$

или  $A_2 = A_1 \cdot e^{d/L}$  (3.39)

Совместное решение равенств (3.38) и (3.39) позволяет вычислить коэффициенты  $A_1$  и  $A_2$ :

$$A_1 = \frac{C_s}{1 + e^{d/L}} \quad ; \text{ и } A_2 = \frac{C_s \cdot e^{d/L}}{1 + e^{d/L}}. \quad (3.40)$$

После подстановки значений  $A_1$  и  $A_2$  из (3.40) в (3.37) получаем искомую зависимость концентрации реагента от параметра  $x$  в интервале от входа в пору до ее центра ( $0 \leq x = r$ ):

$$c = \frac{C_s}{1 + e^{d/L}} e^{x/L} + \frac{C_s \cdot e^{d/L}}{1 + e^{d/L}} e^{-x/L}. \quad (3.41)$$

Из (3.41) найдем соотношение концентраций реагента  $B$  в центре и на поверхности зерна:

$$f_{1/2} = \left( \frac{c}{C_s} \right)_{x=d/2} = \frac{2e^{d/2L}}{1 + e^{d/L}}. \quad (3.42)$$

Величина  $f_{1/2}$  характеризует степень использования внутренней поверхности поры.

Рассмотрим предельные случаи.

*Первый случай.*  $1 \geq f_{1/2} \geq 0,99$  или  $1 - f_{1/2} \leq 0,01$  и концентрация реагента в центре зерна фактически не отличается от его поверхностной концентрации и поэтому скорость процесса лимитируется не массопереносом, а скоростью химической реакции на внутренней поверхности зерна катализатора. Это значит, что катализатор работает во *внутрикинетической области*. Тогда параметр  $L$  больше размера зерна в несколько раз. Действительно, обозначив  $e^{-x/2L} = y$  и подставив это выражение в (3.42), получим:

$$1 - f_{1/2} = \frac{1 + y^2 - 2y}{1 + y^2} = 0,01. \quad (3.43)$$

Так как  $d$  и  $L$  всегда  $> 0$ , то  $y = 1,15$ ,  $d/2L = \ln y = 0,14$ , откуда  $L = 3,6 d$ .

Таким образом, во внутрикинетической области скорость процесса не зависит от размера зерен катализатора, но в реальных процессах эффективнее использовать крупные зерна для снижения гидравлического сопротивления потоку газа или жидкости через слой катализатора.

*Второй случай.*  $f_{1/2} \leq 0,01$ , т.е. концентрация реагента в центре зерна близка к нулю, что, по-видимому, связано с трудностями внутреннего массопереноса.

Это значит, что катализатор работает во *внутридиффузионной области*. Тогда параметр  $L$  существенно меньше размера зерна и поэтому, принимая  $\exp(d/L)$ , уравнение (3.42) упрощаем и выражаем через него  $L$ :

$$f_{1/2} = 2e^{-x/2L} \text{ или } L = \frac{d}{2 \ln(\frac{2}{f_{1/2}})}. \quad (3.44)$$

Как следует из (6.64), при  $f_{1/2} \leq 0,01$ ,  $L \leq 0,01$ . И тогда действительно  $e^{d/L} \gg 0$ .

На основе приведенных расчетов можно выделить отличительные признаки протекания процесса во внутридиффузионной области.

1. Количество вещества  $B$ , подаваемое на внутреннюю поверхность зерна, равно тому количеству, которое поступает за счет внешней (линейной) диффузии на поверхность зерна у устья поры, поэтому для определения скорости массопереноса внутрь зерна используем первый закон Фика

$$w_{\text{вн.дифф}} = -S \cdot D \cdot \left( \frac{dc_B}{dx} \right)_{x=0}. \quad (3.45)$$

Чтобы найти производную в правой части уравнения (6.65), применим равенство (6.62), которое при малых значениях  $L$  после несложных действий приходит к виду:

$$C_B = C_S \cdot e^{-x/L} \quad (3.46)$$

Производная равна:

$$\left( \frac{dc_D}{dx} \right)_{x=0} = \left( -\frac{c_S}{L} \cdot e^{-x/L} \right)_{x=0} = -\frac{c_S}{L}. \quad (3.47)$$

Уравнение (3.45) для скорости внутренней диффузии с учетом (3.36) и (3.46) преобразуется следующим образом:

$$w_{\text{вн.дифф}} = \frac{D_{\text{эф}}}{L} \cdot S \cdot c_S = S \cdot \sqrt{D_{\text{эф}} \cdot k_{\text{эф}} \cdot c_S} \quad (3.48)$$

Если отнести  $w_{\text{вн.дифф}}$  к единице объема пористого катализатора (для сферического зерна  $S = 4 \pi r^2$ ;  $V = 4/3 \pi r^3$  и  $S/V = 6/d$ ) (4.48) примет вид:

$$w_{\text{вн.дифф}} = \frac{6}{d} \cdot \sqrt{D_{\text{эф}} \cdot k_{\text{эф}} \cdot c_S} \quad (3.49)$$

Из (3.49) следует, что скорость процесса в этой области пропорциональна  $\sqrt{D_{\text{эф}} \cdot k_{\text{эф}}}$ , т. е. контролируется не только диффузией (через  $D_{\text{эф}}$ ), но и химической реакцией (через  $k_{\text{эф}}$ ). В отличие от внешнелдиффузионной области здесь отсутствует лимитирующая стадия.

Параметр  $L$ , как видно из (3.46) и (3.48), существенно влияет на процесс в целом. Уменьшение  $L$  приводит к уменьшению толщины рабочего слоя зерна. При значительном уменьшении  $L$  процесс может перейти во

внешнекинетическую область, т. к. сама реакция успевает пройти на внешней поверхности зерна. Объемная скорость процесса, согласно (3.49), возрастает с уменьшением диаметра зерна, т. е. с измельчением катализатора.

Из анализа уравнения (3.49) с учетом слабой зависимости  $D_{эф}$  от температуры (3.33), следует, что наблюдаемая энергия активации во внутридиффузионной области примерно равна половине энергии активации реакции во внутрикинетической области:

$$E_{вн.дифф} = \frac{E_{вн.кин.} + E_d}{2} \approx \frac{E_{вн.кин.}}{2} \quad (3.50)$$

### 3.9. Кинетика процессов на поверхности катализатора

Рассмотрим гетерогенные каталитические реакции, когда катализатор твердый, а реагирующие вещества и продукты реакции газообразные, причем вначале ограничимся случаем, когда реагирует одно вещество и продукты реакции не тормозят процесса. Примерами такого типа реакций могут быть реакции распада некоторых веществ, например, распад  $NH_3$  на платине, распад метана на угле и др.

Как уже было сказано, в типичном гетерогенном процессе реагируют только те вещества, которые адсорбированы на поверхности. Скорость  $r$  гетерогенной химической реакции определяют как количество вещества, реагирующего в единицу времени на единице площади поверхности катализатора

$$r = \frac{dn}{Sdt}, \quad (3.51)$$

где  $n$  – количество реагирующего вещества в момент времени  $\tau$ ;  $S$  – общая площадь катализатора, на которой идет химический процесс.

Скорость гетерогенного химического процесса согласно основному постулату химической кинетики прямо пропорциональна поверхностной

концентрации веществ. Последняя прямо пропорциональна доле поверхности  $\sigma$ , занятой молекулами реагирующего вещества на единице площади катализатора, поэтому можно записать

$$\frac{dn}{Sd\tau} = k\sigma \quad (3.52)$$

Так как поверхность данного катализатора постоянна, величину общей поверхности катализатора можно ввести в константу скорости процесса  $k'$ , то есть принять, что

$$k \cdot S = k' \quad (3.53)$$

Поэтому уравнение (3.52) запишется в более простом виде:

$$\frac{dn}{d\tau} = k' \cdot \sigma. \quad (3.54)$$

Долю площади, занятую реагирующим веществом на одном квадратном сантиметре поверхности, можно найти, пользуясь адсорбционной теорией Ленгмюра. Сделаем упрощающие предположения: 1) между адсорбированными молекулами не действуют силы притяжения и отталкивания; 2) процесс адсорбции заканчивается тогда, когда все адсорбционные центры на поверхности твердого тела (или жидкости) оказываются занятыми, то есть на поверхности раздела фаз образуется слой толщиной в одну молекулу (мономолекулярный насыщенный слой); 3) все адсорбционные центры одинаковы во всех отношениях. Тогда можно считать, что скорость процесса адсорбции  $\mathcal{G}_1$  будет прямо пропорциональна давлению газа и доли свободной поверхности катализатора  $1 - \sigma$ :

$$\mathcal{G}_1 = k_1 \cdot p \cdot (1 - \sigma), \quad (3.55)$$

где  $k_1$  – константа, характеризующая скорость процесса адсорбции.

Скорость  $\mathcal{G}_2$  обратного процесса (десорбции) будет прямо пропорциональна доли поверхности, занятой реагирующими молекулами

$$\mathcal{G}_2 = k_2 \cdot \sigma, \quad (3.56)$$

где  $k_2$  – константа, характеризующая процесс десорбции.

В момент равновесия скорости обоих противоположных процессов должны быть равны:  $\vartheta_1 = \vartheta_2$ . Приравнявая правые части выражений (3.55) и (3.56), находим

$$k_1 \cdot p \cdot (1 - \sigma) = k_2 \cdot \sigma. \quad (3.57)$$

Решая это уравнение, получим

$$\sigma = \frac{k_1 \cdot p}{k_2 + k_1 \cdot p}. \quad (3.58)$$

Разделив числитель и знаменатель на  $k_2$  и обозначив  $k_1/k_2 = b$ , получим

$$\sigma = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}. \quad (3.59)$$

Коэффициент  $b$  называют **адсорбционным коэффициентом**. Из уравнения (3.59) следует, что если адсорбция слабая, то  $\sigma \ll 1$ , и, следовательно,  $b \ll 1$ , поэтому величиной  $b \cdot p$  в знаменателе можно пренебречь. Выражение (3.59) при этом переходит в

$$\sigma = b \cdot p, \quad (3.60)$$

то есть при малых давлениях доля поверхности, занятая адсорбированным веществом, прямо пропорциональна давлению. Эта область получила название области линейной адсорбции. Если адсорбция сильная, то  $b \cdot p \gg 1$ , и в знаменателе выражения (3.59) можно пренебречь единицей, при этом оно переходит в выражение

$$\sigma = 1. \quad (3.61)$$

Это выражение является уравнением асимптоты уравнения (3.59). Кривая, соответствующая уравнению (3.59), показана на рис. 3.7.

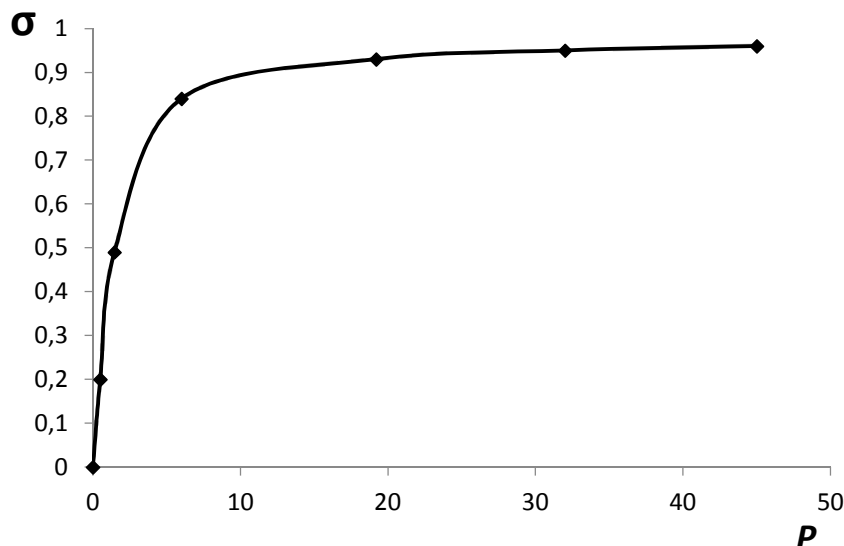


Рис. 3.7. Зависимость доли поверхности, занятой молекулами реагирующего вещества на единице площади катализатора, от давления

Считая, что скорости процессов адсорбции и десорбции много больше скорости химического процесса на поверхности твердого катализатора, то есть считая, что лимитирующей стадией является стадия химического процесса, и пользуясь уравнением (3.59) и вытекающими из него уравнениями, для предельных случаев (3.60) и (3.61) можно получить удобные для расчетов уравнения кинетики гетерогенных реакций.

Если реагирует одно вещество и адсорбция его мала, то, подставив в выражение (3.53) значение  $\sigma$  из равенства (3.60), получаем

$$\frac{dn}{d\tau} = k \cdot b \cdot p. \quad (3.62)$$

Если мы введем обозначение  $k \cdot b = k^*$ , то выражение (3.62) запишется в виде

$$\frac{dn}{d\tau} = k^* \cdot p. \quad (3.63)$$

Как видно, уравнение кинетики гетерогенной реакции в этом случае соответствует уравнению первого порядка, так как концентрация реаги-

рующего вещества, выраженная через его парциальное давление  $p$ , входит в выражение (3.63) в первой степени.

Для интегрирования уравнения (3.63) надо парциальное давление реагирующего вещества выразить через число молей:

$$p = \frac{n_0 - n}{V} \cdot R \cdot T, \quad (3.64)$$

где  $n_0$  – число молей исходного вещества в начальный момент времени;  $n$  – число молей прореагировавшего исходного вещества;  $V$  – общий объем системы.

Подставим выражение (3.64) в (3.63) и приведем полученное выражение к виду, удобному для интегрирования.

$$\frac{dn}{dt} = k^* \cdot \frac{n_0 - n}{V} \cdot R \cdot T \quad (3.65)$$

или

$$\frac{V}{R \cdot T} \cdot \frac{dn}{n_0 - n} = k^* \cdot d\tau. \quad (3.66)$$

Общий объем системы  $V$  – величина постоянная, так как процесс в статических условиях обычно ведут при постоянном объеме. Поскольку переход от парциальных давлений к числу молей реагирующего вещества, как видно из рассмотренного примера, очень прост, в дальнейшем это преобразование будем опускать.

Константа  $k^*$ , входящая в уравнение кинетики, называется *кажущейся константой скорости процесса*, она является произведением истинной константы скорости химической реакции на адсорбционный коэффициент  $b$ .

Примерами реакций, кинетика которых подчиняется уравнению (3.63), могут служить реакции распада мышьяковистого водорода  $AsH_3$  и фосфо-

ристого водорода  $\text{PH}_3$  на стекле, распад  $\text{NO}_2$  на золоте, йодистого водорода на платине, метана на угле и др.

Если реагирующее вещество адсорбируется умеренно, то, подставляя выражение (3.59) в (3.63), получим

$$\frac{dn}{d\tau} = k^* \cdot \frac{p}{1 + b \cdot p}. \quad (3.67)$$

Это выражение приближенно можно записать в виде

$$\frac{dn}{d\tau} = k^* \cdot p^{1/m}. \quad (3.68)$$

Как видно, порядок такой реакции получается дробным. Он равен  $1/m$  ( $m$  – некоторое целое число). Такой дробный порядок является кажущимся. Истинный порядок реакции, протекающий на поверхности катализатора, является первым. Кажущийся порядок мы получаем потому, что в уравнение кинетики, согласно принятому нами методу расчета, входят величины, характеризующие изменение концентрации вещества не непосредственно на поверхности, а в объеме. В выражение (3.65) входит не поверхностная концентрация, которая характеризуется величиной  $\sigma$ , а величина, характеризующая содержание реагирующего вещества в объеме, – его парциальное давление  $p$ . Поверхностная концентрация, которая прямо пропорциональна величине  $\sigma$ , входит в уравнение кинетики (3.64) в первой степени, и, следовательно, истинный порядок реакций первый. Примером реакции с дробным кажущимся порядком является реакция распада аммиака на мышьяке.

Если адсорбция реагирующего вещества сильная, то  $\sigma = 1$ ; подставляя (3.61) в (3.54), получим

$$\frac{dn}{d\tau} = k. \quad (3.69)$$

Кажущийся порядок реакции при этом получается нулевым, то есть можно считать, что парциальное давление реагирующего вещества в это

выражение входит в нулевой степени ( $p^0 = 1$ ). Кроме того, в выражение (3.67) в противоположность уравнениям (3.63), (3.65), (3.66) входит истинная константа скорости процесса.

Важно отметить, что кажущийся порядок гетерогенных реакций может для одной и той же реакции изменяться от нулевого, когда реакция проводится под большим давлением, через переменный дробный порядок до первого порядка, когда давление реагирующего вещества становится очень малым. Это вполне понятно, если вспомнить следствия, вытекающие из уравнения (3.58), определяющего поверхность, занятую реагирующим веществом.

Рассмотрим кинетику процессов, скорость которых тормозится продуктами реакции. Это может происходить вследствие того, что продукты реакции адсорбируются на поверхности катализатора и тем самым уменьшают поверхность, занятую реагирующим веществом. Таким образом, при расчете поверхности, занятой реагирующим веществом, надо учитывать адсорбцию продуктов распада. Для простоты будем рассматривать процессы, когда адсорбируется, а, следовательно, и тормозит процесс только один продукт реакции. Расчет кинетики, когда процесс тормозят несколько конечных продуктов, в принципе проводят тем же путем.

Согласно теории Ленгмюра, если адсорбируются два вещества (исходное и продукт), для скорости  $\vartheta_1$  адсорбции исходного вещества А имеем

$$\vartheta_1 = k_1 \cdot p_A (1 - \sigma_A - \sigma_B),$$

где  $k_1$  – константа, характеризующая скорость процесса адсорбции вещества А;  $p_A$  – парциальное давление этого вещества;  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  – доли поверхности, занятые на единице площади адсорбента или катализатора веществами А и В соответственно. Величина  $1 - \sigma_A - \sigma_B$  есть доля свободной поверхности. Для скорости процесса десорбции вещества А можно написать

$$\vartheta_2 = k_2 \cdot \sigma_A.$$

В момент равновесия скорости процессов адсорбции и десорбции будут равны и, следовательно,

$$k_1 \cdot p_A \cdot (1 - \sigma_A - \sigma_B) = k_2 \cdot \sigma_A \quad (3.70)$$

Для второго вещества (продукта реакции), которое также адсорбируется на поверхности, путем аналогичных рассуждений получим выражение

$$k'_1 \cdot p_B \cdot (1 - \sigma_A - \sigma_B) = k'_2 \cdot \sigma_B, \quad (3.71)$$

где  $k'_1$  и  $k'_2$  – константы, характеризующие скорости процессов адсорбции и десорбции соответственно;  $p_B$  – парциальное давление образующегося вещества В.

Решая уравнения (3.70) и (3.71) совместно, находим

$$\sigma_A = \frac{b_A \cdot p_A}{(1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B)}, \quad (3.72)$$

$$\sigma_B = \frac{b_B \cdot p_B}{(1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B)}, \quad (3.73)$$

где  $b_A = k_1/k_2$  и  $b_B = k'_1/k'_2$  – адсорбционные коэффициенты веществ А и В соответственно.

Если реагирует только одно вещество и реакция на поверхности следует уравнению первого порядка (истинный порядок), то уравнение кинетики химического процесса запишется следующим образом:

$$\frac{dn}{d\tau} = k \cdot \sigma_A. \quad (3.74)$$

Выражение (3.72) позволяет рассчитать величину поверхности, занятой реагирующим веществом, а тогда с помощью уравнения (3.74) можно рассчитать кинетику химического процесса. Рассмотрим несколько случаев такого расчета.

1. Реагирующий газ адсорбируется слабо, продукт реакции умеренно.

Из этих условий вытекает, что  $b_A \cdot p_A \ll 1$  и этой величиной в знаменателе выражения (3.72) можно пренебречь, то есть

$$\sigma_A = \frac{b_A \cdot p_A}{(1 + b_B \cdot p_B)}. \quad (3.75)$$

Подставляя (3.75) в (3.74), получим

$$\frac{dn}{d\tau} = k^* \cdot \frac{p_A}{1 + b_B \cdot p_B}. \quad (3.76)$$

Примером реакции, кинетика которой подчиняется уравнению (3.76), является реакция распада  $N_2O$  на платине. Процесс распада тормозит кислород.

2. Реагирующее вещество адсорбируется слабо, продукт сильно. В этом случае, согласно сказанному выше,  $b_A \cdot p_A \ll 1$ , а  $b_B \cdot p_B \gg 1$  и, следовательно, в знаменателе выражения (3.78) можно пренебречь единицей и величиной  $b_A \cdot p_A$  как очень малыми по сравнению с величиной  $b_B \cdot p_B$ , тогда выражение (3.72) запишется в виде

$$\sigma_A = \frac{b_A \cdot p_A}{b_B \cdot p_B}. \quad (3.77)$$

Подставляя (3.77) в (3.74), получим

$$\frac{dn}{d\tau} = k^* \cdot \frac{p_A}{p_B}. \quad (3.78)$$

Примером такого процесса является разложение аммиака на платине. Процесс сильно тормозится образующимся водородом, который адсорбируется на поверхности платины.

3. Реагирующее вещество и продукт реакции адсорбируются сильно. В этом случае  $b_A \cdot p_A \gg 1$  и  $b_B \cdot p_B \gg 1$ . В знаменателе выражения (3.72) можно пренебречь единицей, следовательно,

$$\sigma_A = \frac{b_A \cdot p_A}{(b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B)}. \quad (3.79)$$

Подставляя (3.79) в (3.76), получим

$$\frac{dn}{d\tau} = k^* \cdot \frac{p_A}{(b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B)}. \quad (3.80)$$

Примером такой реакции служит реакция дегидратации этанола на оксиде алюминия. Сильно тормозит процесс образующаяся в результате реакции вода.

***Вопросы самостоятельного повторения пройденного материала***

1. Дайте определение гетерогенному катализу. Какую роль он играет в химической технологии?
2. Приведите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра и его графическое изображение в координатах  $P/V$ - $P$ .
3. Сформулируйте основные положения мультиплетной теории катализа. Приведите мультиплетную схему дегидрирования циклогексана. Поясните ее.
4. Как определяется общая ( $A$ ) и удельная ( $a$ ) активность катализатора по Кобзеву? Дайте название параметров, входящих в это уравнение.
5. Приведите классификацию гетерогенных катализаторов. Какие катализаторы относятся к катализаторам электронного типа?
6. Каким уравнением скорости будет описываться реакция  $A + B \longrightarrow R$ , протекающая на твердом катализаторе?
7. Какие вещества входят в состав твердых катализаторов? Дайте им определение.
8. Какими структурными параметрами характеризуются гетерогенные катализаторы?
9. Дайте определение активности, селективности гетерогенных катализаторов.
10. Приведите механизм гетерогенно-каталитических процессов.
11. Каким уравнением скорости описывается внешнEDIффузионная и кинетическая области протекания гетерогенно-каталитического процесса?
12. Приведите уравнение скорости, которое будет описывать гетерогенно-каталитический процесс  $A + B \rightarrow C + D$ . Приведите частные случаи применения этого уравнения.
13. Приведите примеры применения гетерогенного катализа в химической промышленности

## ГЛАВА 4

### КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

#### 4.1. Гидрирование органических соединений

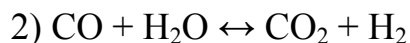
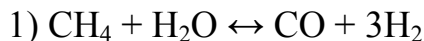
##### Методы получения водорода и классификация процессов гидрирования

Процессы гетерогенно-каталитического гидрирования (восстановления, гидрогенолиза) в промышленном органическом синтезе, нефтехимии и нефтепереработке занимают исключительно важное место. Общее потребление водорода в мире составило 10,5 млн. т (в Северной Америке – 3,7 млн. т, в Западной Европе – 2,2 млн. т, в России, включая СНГ, – 0,3 млн. т). Только в нефтепереработке в гидрогенизационные процессы вовлекается около 25 % потребляемого водорода и богатого водородом синтез-газа ( $\text{CO-H}_2$ ). Это очистка углеводородного сырья и различных нефтяных фракций (бензиновой, керосиновой, дизельной и др.) от сернистых, кислородных, азотистых и других соединений, содержащих гетероатомы, расщепление высокомолекулярных соединений нефти с участием водорода (гидрокрекинг) и другие процессы.

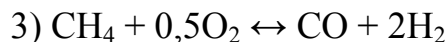
В органическом синтезе водород в больших количествах используется в процессах гидрирования циклоолефинов, ароматических углеводородов в соответствующие насыщенные структуры циклического ряда,

восстановления (гидрирования) кислот и сложных эфиров в спирты, нитросоединений и нитрилов в амины и т. д.

Водород в наибольших количествах получают паровой конверсией природного газа:



Первая реакция сильно эндотермична и осуществляется в присутствии  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$  и объемной скорости  $1000 \text{ ч}^{-1}$  в трубчатых реакторах. При добавлении в водяной пар кислорода ( $0,55\text{-}0,65\text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  метана) реакция становится экзотермической:



Такой процесс осуществляется в реакторах шахтного типа при  $830\text{-}1000^\circ\text{C}$ . Вторая реакция связана с конверсией оксида углерода водяным паром, экзотермична и проводится в две стадии: при  $370\text{-}440^\circ\text{C}$  в присутствии оксидного  $\text{Fe}/\text{Cr}$ -катализатора и при  $230\text{-}260^\circ\text{C}$  на оксидном  $\text{Zn}/\text{Cr}/\text{Cu}$ -катализаторе.

Значительное количество водорода получается при каталитическом риформинге нефтяных фракций (около 40% от общего его мирового потребления). Известны также и другие методы получения водорода в промышленности: высокотемпературная ( $1350\text{-}1450^\circ\text{C}$ ) конверсия углеводородов при их неполном окислении кислородом до  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  с последующим превращением оксида углерода паровым способом; газификация твердых горючих ископаемых с использованием водяного пара и кислорода; электролиз воды и др.

Все реакции гидрирования протекают с выделением теплоты, т. е. экзотермически.

В расчете на одну молекулу прореагировавшего водорода наибольший тепловой эффект среди углеводородов наблюдается при гидрировании по тройной связи, затем по двойной связи и хуже по двойной связи

ароматического кольца.

Гидрирование альдегидов более экзотермично, чем кетонов. Наименьший тепловой эффект отмечается при гидрировании кислот и деструктивном гидрировании С–С-связи.

Равновесная степень превращения понижается с увеличением температуры. Поэтому для достижения приемлемого для практики равновесного выхода продуктов реакции процесс гидрирования проводят при повышенном давлении (до 30-70 МПа) или применяют избыток водорода по сравнению со стехиометрическим (в 5-10 раз и более).

При условии интенсивного перемешивания, турбулентности потоков и умеренной температуре реакции гетерогенно-каталитического гидрирования, как правило, протекают в кинетической области. Процесс гидрирования удовлетворительно описывается кинетикой Лэнгмюра-Хиншельвуда.

На металлических катализаторах скорость реакции в области умеренных температур мало зависит от парциального давления водорода, так как имеет место сильная адсорбция водорода на поверхности катализатора. При повышенных температурах отмечается обратный или первый порядок по водороду.

На оксидных и сульфидных катализаторах адсорбция водорода хуже, чем на металлах. Поэтому, как правило, отмечается линейная зависимость скорости реакции от парциального давления водорода. Для поддержания высокой скорости реакции используют повышение давления в реакционной зоне и рециркуляцию водородсодержащего газа.

Температура оказывает сравнительно умеренное влияние на скорость гидрирования.

Олефиновые и ацетиленовые углеводороды более склонны к гидрированию, чем ароматические. Кислородсодержащие соединения по способности к гидрированию располагаются в ряд:

альдегиды > кетоны > сложные эфиры > кислоты

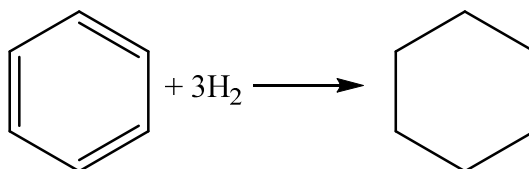
Азотсодержащие соединения (нитросоединения, нитрилы) гидрируются с заметной скоростью при повышении температуры и давления.

В зависимости от теплового эффекта реакции применяют адиабатические реакторы (с небольшим тепловым эффектом), колонные реакторы с несколькими слоями катализатора и встроенными теплообменниками между слоями катализатора (с повышенным тепловым эффектом) и кожухотрубные аппараты с теплоносителем в межтрубном пространстве, например, водяной пар (для процессов гидрирования с высоким тепловым эффектом).

Рассмотрим некоторые процессы гидрирования органических соединений.

### **Гидрирование ароматических и ненасыщенных углеводородов**

Процессы гидрирования ароматических и ненасыщенных углеводородов являются важнейшими в многотоннажной органической технологии. Например, из производимого в мире (свыше 30 млн. т в год) бензола около 20 % идет на получение циклогексана:



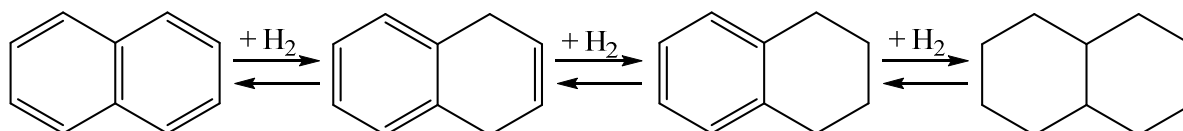
Гидрирование бензола в циклогексан обратимо и протекает с большим тепловым эффектом (около 200 кДж/моль). Поэтому сдвигу равновесия вправо благоприятствуют повышенное давление и умеренные температуры.

На металлических нанесенных катализаторах (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) процесс гидрирования проводят в газовой или жидкой фазе при температуре 150-200°C и давлении до 5 МПа с использованием полочного реактора с несколькими неподвижными слоями катализатора или трехфазного реактора.

Сульфидные катализаторы (сульфиды никеля, молибдена и их смеси) эффективны при гидрировании осерненного бензола, например бензола коксохимического производства, при температуре 350-370°C и давлении до 30 МПа. На сульфидных катализаторах не удается добиться полной конверсии бензола в циклогексан. Кроме того, наблюдается частичная изомеризация циклогексана в метилциклопентан (5-7%).

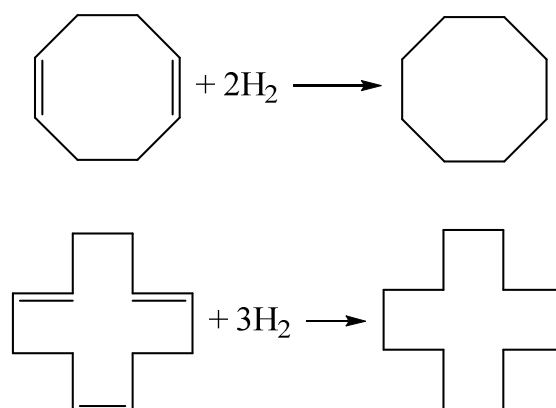
Циклогексан, как уже ранее отмечалось, окисляют в циклогексанон и адипиновую кислоту – исходные мономеры для производства полиэфирных волокон

Гидрирование нафталина проводится как в жидкой, так и паровой фазе, как правило, на никелевом катализаторе:



Получаемые в промышленности тетрагидронафталин (тетралин) и декагидронафталин (декалин) применяют в качестве растворителей, экстрагентов и разбавителей (при производстве лаков), а также добавок к автомобильному топливу.

Наряду с ароматическими углеводородами в промышленности проводят гидрирование ненасыщенных циклических углеводородов, в частности циклооктадиена-1,5 и циклододекатриена-1,5,9:



Гидрирование протекает ступенчато (последовательное присоединение

водорода по двойной связи) на металлах VIII группы (Ni, Co, Pd и др.), нанесенных на оксид алюминия, при температуре 20-250°C и давлении от атмосферного до 30 МПа.

В дальнейшем насыщенные циклопарафины главным образом окисляют с получением соответствующих кетонов и дикарбоновых кислот, используемых в производстве эфиров, полиамидов, полиэфиров и других веществ.

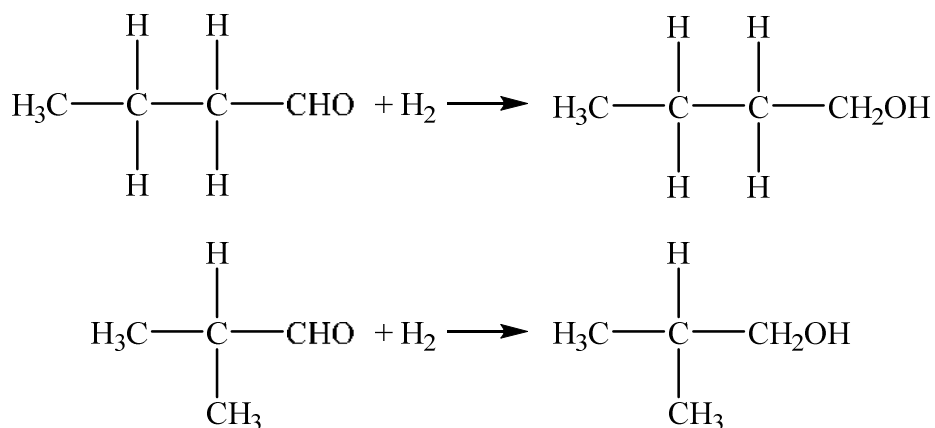
При очистке газа пиролиза от ацетилена и его гомологов в промышленности используется метод селективного гидрирования на катализаторе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 40-200°C и давлении 2-5 МПа:



При невысоком содержании ацетилена и его гомологов применяют колонные аппараты, а при высоком содержании ацетилена - трубчатые реакторы.

### Гидрирование кислородосодержащих соединений

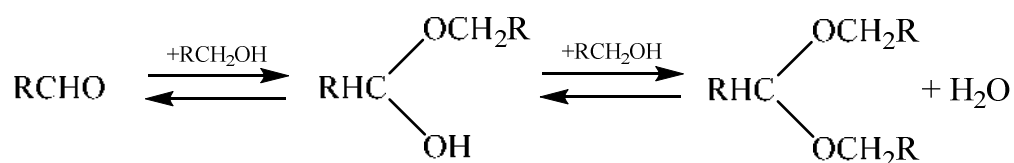
Гидрирование альдегидов. В промышленности альдегиды получают главным образом гидроформилированием (оксосинтезом) олефиновых углеводородов. Так, при оксосинтезе пропилена образуются масляный и изомасляный альдегиды. В схемах оксосинтеза с суспендированным слоем катализатора гидрирование проводят на металлическом кобальте, осажденном на кизельгуре:



Однако металлический кобальт недостаточно активен. Наиболее активными и селективными являются оксидные цинкхромовые,

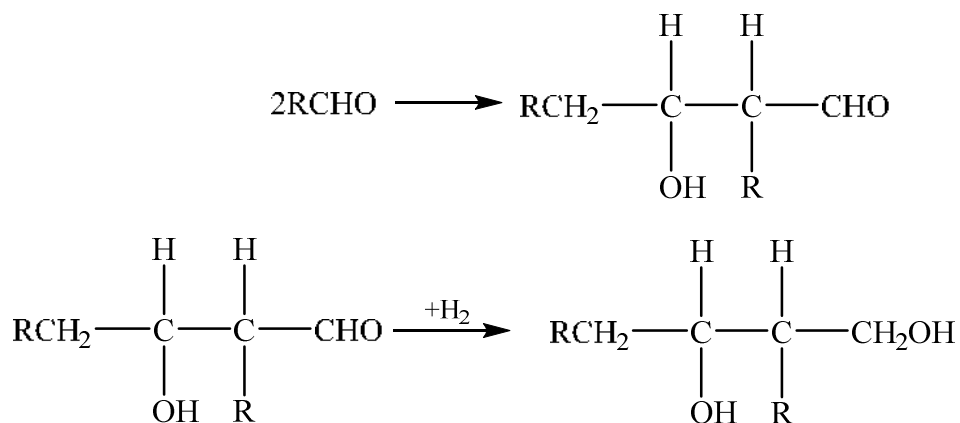
никельхромовые, алюмоцинкхромовые и медьсодержащие катализаторы. Гидрирование проводят в мягких условиях – при 50-150°C (на никелевых и медьхромоксидных катализаторах) или при 200-250°C (с сульфидами металлов) и давлении от 1 до 30 МПа в газовой или жидкой фазе.

При гидрировании альдегидов протекают побочные реакции, например, образование полуацеталей и ацеталей:



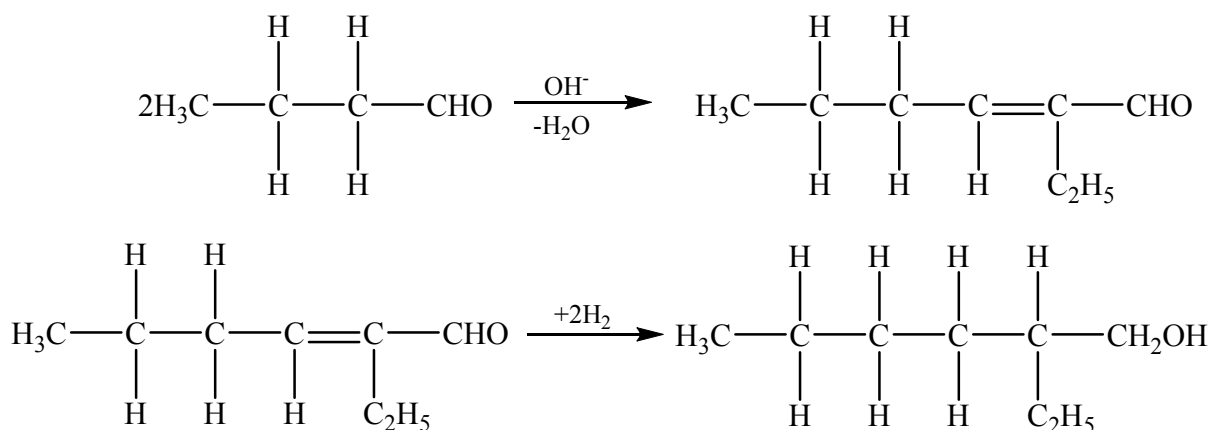
которые плохо восстанавливаются в спирты.

Другие побочные реакции, возможные при повышенной температуре гидрирования, включают альдольную конденсацию и образование гликолей:



Важное место в промышленном органическом синтезе занимает получение 2-этилгексанола на основе масляного альдегида.

При конденсации н-масляного альдегида в щелочной среде и последующем гидрировании ненасыщенного альдегида получают 2-этилгексанол-1:

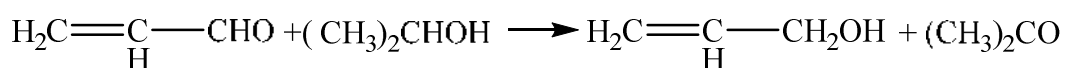


Гидрирование ненасыщенного альдегида проводят при 140-150°C в реакторах с неподвижным слоем катализатора под давлением водорода (до 6 МПа) на медьсодержащем катализаторе.

Мировое производство 2-этилгексанола-1, который в основном используется в синтезе пластификатора диоктилфталата, составляет около 800 тыс. т в год.

Восстановление ненасыщенных альдегидов в спирты с сохранением C=C-связи проводят на оксидных катализаторах в мягких условиях.

На практике для сохранения ненасыщенной связи при восстановлении применяют метод диспропорционирования водорода, например, между акролеином и изопропиловым спиртом на цинк-хромовом катализаторе  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ :



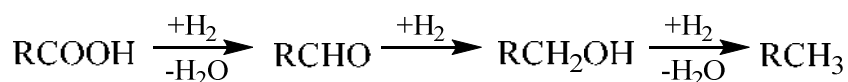
#### Гидрирование алифатических карбоновых кислот и сложных эфиров.

Гидрирование алифатических карбоновых кислот и сложных эфиров широко применяется в промышленном органическом синтезе при получении спиртов.

Высшие жирные спирты (с числом углеродных атомов пять и выше) являются одним из основных видов органического сырья, используемого для производства различных веществ. Их получают на основе жиров животного (бараний, говяжий и кашалотовый) и масел растительного

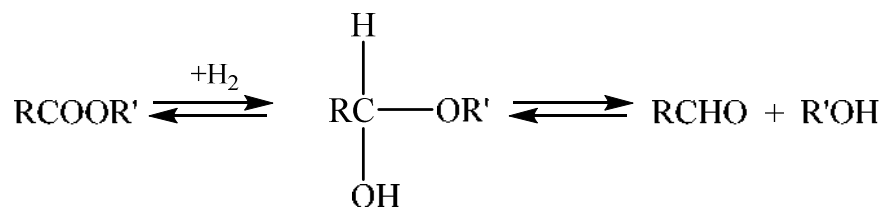
(кокосовое, хлопковое, пальмоядровое и др.) происхождения, а также кислот, получаемых прямым окислением n-парафинов.

Гидрированию могут быть подвергнуты либо жирные кислоты, либо их эфиры (бутиловые или метиловые). Для проведения процесса гидрирования применяют оксидные цинкхромовый и меднохромовый катализаторы. Наибольшее промышленное значение имеют оксидные меднохромовые катализаторы. Реакцию проводят при 240-350°C и давлении 25-35 МПа, необходимом для увеличения скорости и равновесной степени превращения сырья, в стационарном слое или при суспендированном состоянии катализатора. Оксидные меднохромовые катализаторы также применяют при гидрировании ненасыщенных сложных эфиров в ненасыщенные спирты. Восстановление карбоксильной группы протекает последовательно через стадии образования альдегидов, спиртов и углеводородов:

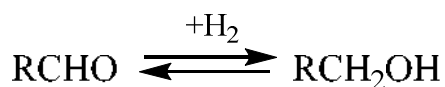


Однако кислоты гидрируются значительно хуже, чем их сложные эфиры. Поэтому для получения спиртов часто гидрируют эфиры.

Механизм гидрирования кислот и их сложных эфиров в спирты детально не изучен. Полагают, что первичным продуктом присоединения водорода к сложному эфиру является полуацеталь, быстро превращающийся в альдегид и спирт:



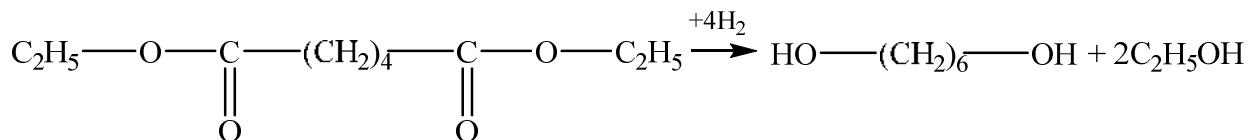
Альдегид с большой скоростью восстанавливается в спирт:



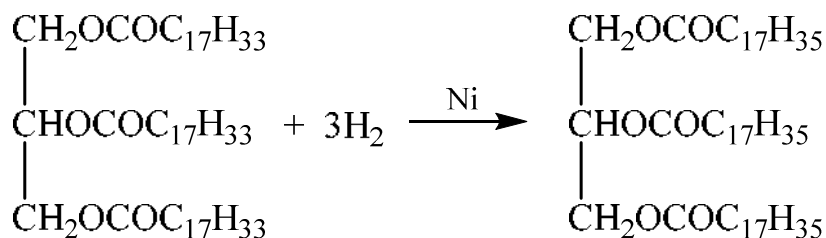
В процессе гидрирования протекают побочные реакции образования

непредельных и предельных углеводов.

Гидрированием насыщенных двухосновных кислот получают гликоли, например, при производстве гександиола-1,6 из эфира адипиновой кислоты:



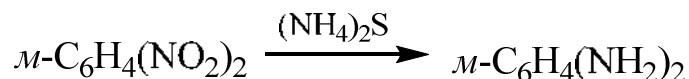
Важное промышленное значение имеет гидрогенизация жидких ненасыщенных жиров и масел в твердые насыщенные жиры при невысокой температуре:



Гидрирование проводят на катализаторе (Ni), суспендированном в жидком масле или нанесенном на кизельгуре (30-50%) при 100-200°C и под давлением. В результате гидрирования хлопкового, соевого и других растительных масел образуется твердый пищевой саломас. Саломас используется, например, для выработки маргарина.

### Гидрирование азотосодержащих соединений

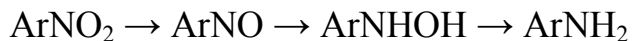
Гидрирование нитросоединений. Восстановление нитросоединений в амины действием сероводорода на спиртовой раствор нитробензола, открытое Н. Н. Зининым в 1842 г., было первым промышленным процессом получения анилина. Позже, в 1843 г., он описал превращение м-динитробензола в м-фенилендиамин при действии сернистого аммония:



Полученные Н. Н. Зининым первичные амины ароматического ряда (анилин, лг-фенилендиамин, аминафталины, бензидин и др.) явились

исключительно важными исходными продуктами для получения синтетических красителей.

Восстановление нитросоединений в первичные амины протекает ступенчато и проходит через следующие стадии:



Приведенные на схеме промежуточные соединения и конечный продукт амин, имеющие важное практическое значение, получают в промышленности.

В настоящее время для восстановления ароматических нитросоединений используют различные агенты (железо с соляной кислотой, сульфиды металлов, цинк или железо со щелочью), а также каталитическое гидрирование при 180-230°C и давлении 0,15-0,2 МПа на медном катализаторе. В качестве катализаторов гидрирования нитросоединений также используют металлы VIII группы (Ni, Pt, Pd) на угле, модифицированные некоторыми другими компонентами, при температуре 75-200°C и повышенном давлении.

Гидрирование проводят в паровой или жидкой фазах в реакторах с неподвижным или кипящим слоем катализатора. Реакция сильно экзотермична, и для обеспечения ее протекания в определенном интервале температур необходим эффективный теплоотвод. Для снятия реакционной теплоты применяют, например, полочные или многотрубчатые реакторы.

Восстановление нитросоединений до аминов может сопровождаться гидрированием ароматического кольца, что особенно характерно при катализе металлами VIII группы. Поэтому при проведении процесса в паровой фазе используют медь на носителях.

При использовании никелевого катализатора в сочетании с оксидами ванадия и алюминия достигается высокий выход амина (97-99%), в частности анилина из нитробензола при 240-300°C.

Каталитическим гидрированием нитроксололов в паровой фазе с Cu-

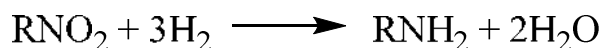
Ni-катализатором на носителе в промышленности получают ксилидины.

Жидкофазное гидрирование ароматических нитросоединений универсальнее парофазного, так как позволяет восстанавливать высококипящие, но неплавкие и нелетучие нитросоединения. Реакцию проводят в органических растворителях или водных эмульсиях под давлением водорода в присутствии катализатора - никель Ренея или Pd/C.

Восстановление нитросоединений чугунными стружками в водном растворе HCl утрачивает свое значение, так как образуется большое количество сточных вод, а также из-за громоздкости аппаратуры и трудоемкости процесса.

Мировое производство анилина превышает 1 млн. т в год. Анилин используют не только для получения красителей, но и полиуретанов, лекарств, ускорителей вулканизации, антиоксидантов и др.

Гидрирование алифатических нитросоединений до аминов чаще всего проводят на никелевом катализаторе при температуре 150-200°C и давлении 1-5 МПа:



Алифатические амины как промежуточные продукты используются в производстве пестицидов, полимеров, ингибиторов коррозии, поверхностно-активных веществ и др.

В промышленности гидрирование нитросоединений проводят не только в амины, но и в оксимы. Например, в случае нитроциклогексана селективное гидрирование открывает путь к капролактаму, получаемому из оксима с помощью перегруппировки Бекмана. Гидрирование протекает селективно на модифицированных платиновых или палладиевых катализаторах при температуре 70-140°C и повышенном давлении 4-15 МПа.

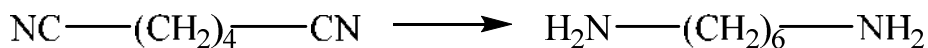
#### Гидрирование нитрилов

Гидрирование нитрилов является важной реакцией получения аминов в промышленности в присутствии нанесенных металлов VIII группы (Ni, Co):

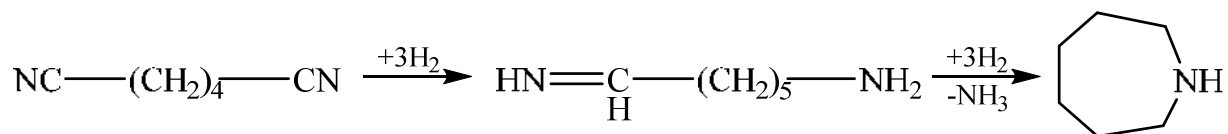


Процесс сильно экзотермичен и сопровождается побочными реакциями образования вторичных и третичных аминов.

В промышленном органическом синтезе проводят также гидрирование динитрилов кислот. Так, при гидрировании адиподинитрила на кобальтовом катализаторе при 185°C и 20-30 МПа получают гексаметилен диамин:



Побочно образуется нежелательный продукт гексаметиленимин:



Гексаметилендиамин используется при поликонденсации с адипиновой кислотой в производстве синтетического волокна анида (нейлона), а также при получении гексаметилендиизоцианата и полиуретанов.

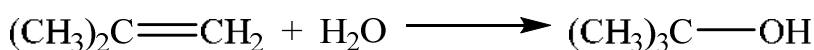
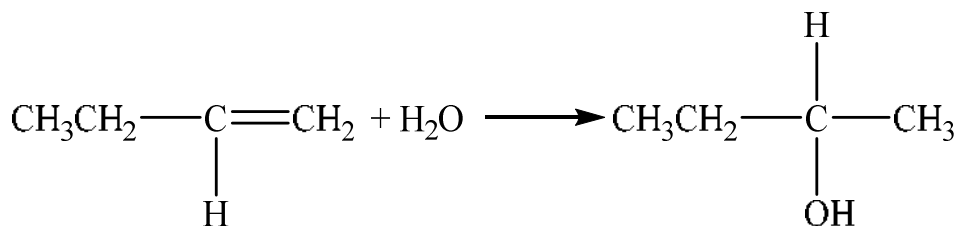
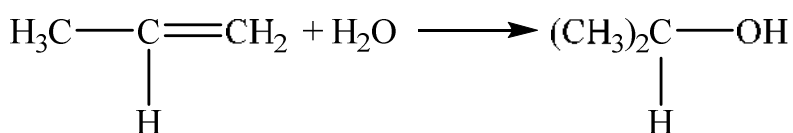
## 4.2. Гидратация олефинов

Гидратация олефинов - это каталитический процесс присоединения молекулы воды к двойной связи молекулы олефина с образованием спирта.

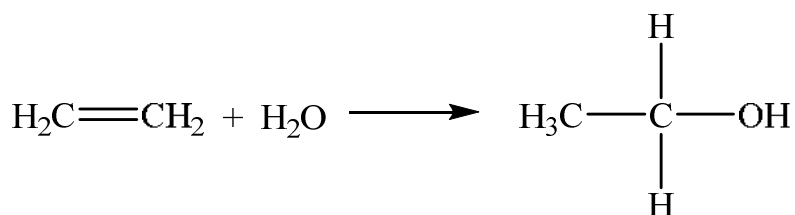
Процесс гидратации широко применяется в промышленном органическом синтезе главным образом при получении низших спиртов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

Спирты применяют в качестве растворителей, экстрагентов промышленных продуктов органического синтеза, в производстве полимеров и других областях.

Присоединение воды к олефинам протекает по правилу Марковникова и, таким образом, из пропилена образуется изопропиловый спирт, из бутиленов - вторичный бутиловый спирт, а из изобутилена - третичный бутиловый спирт:



Только при гидратации этилена образуется первичный спирт - этанол:



Побочными реакциями гидратации являются олигомеризация олефина (образование низкомолекулярных полимеров) и образование простого эфира.

Гидратация олефинов обратима и протекает с выделением теплоты. Тепловой эффект зависит от строения исходного олефина и его молекулярной массы и составляет для этилового спирта при парофазном процессе -45,6 кДж/моль, для изопропилового спирта -51,4 кДж/моль.

Как показывает стехиометрия реакций, равновесие зависит от давления, так как процесс гидратации протекает с уменьшением объема.

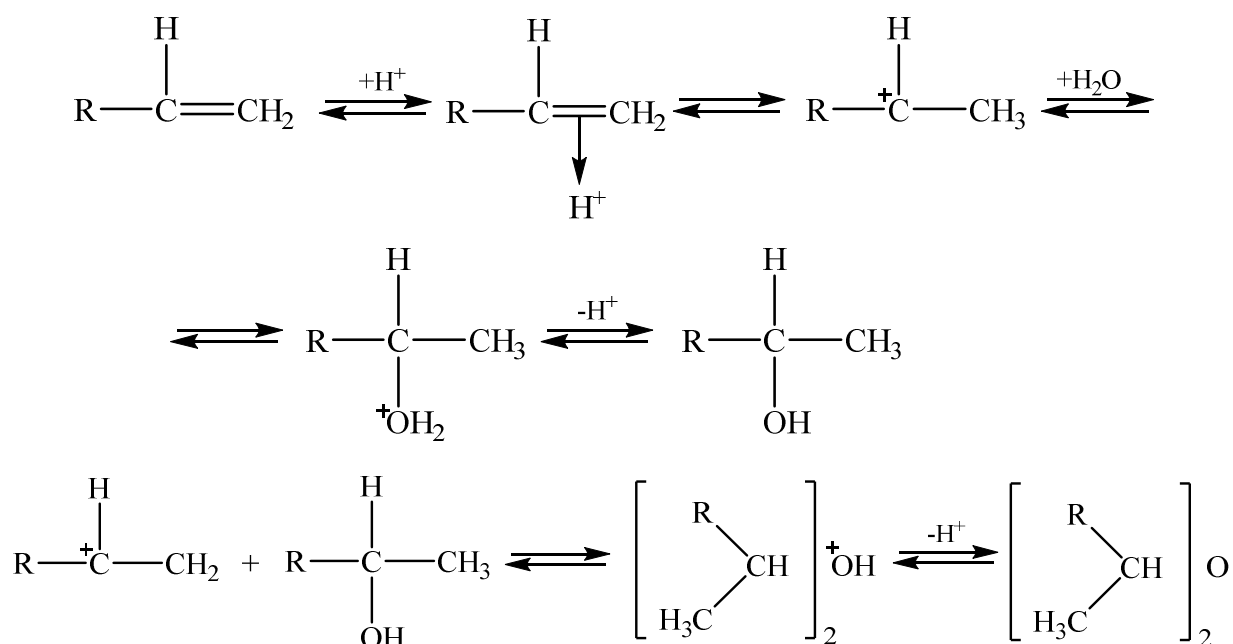
Таким образом, повышению равновесного выхода спиртов благоприятствуют повышение давления и понижение температуры процесса.

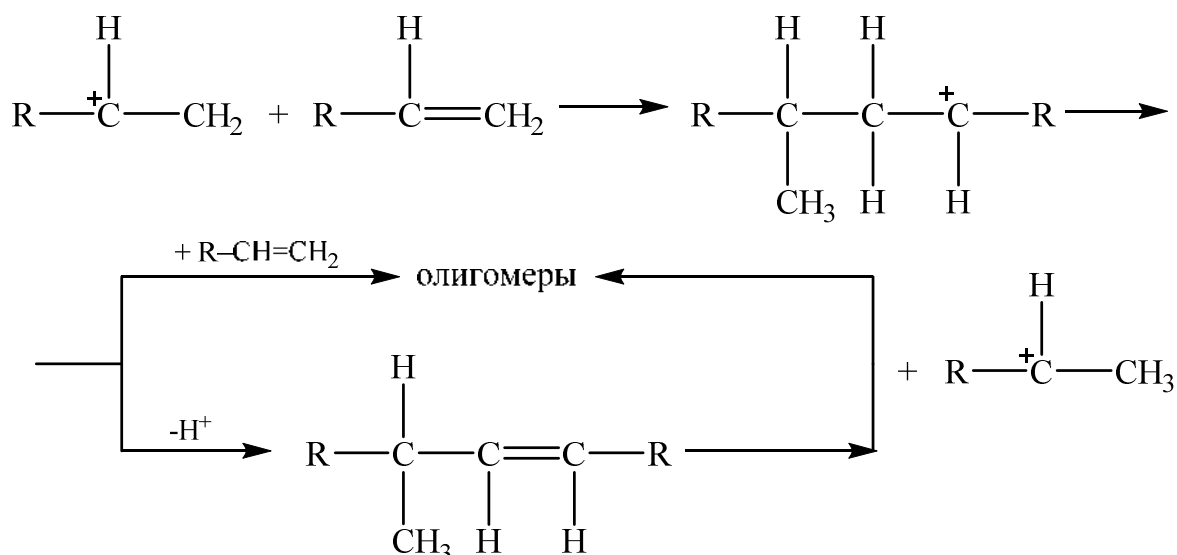
В промышленности гидратацию олефинов проводят в присутствии гомогенных кислотных катализаторов - кислот Бренстеда (главным образом, в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и гетерогенных кислотных катализаторов ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  на носителях, например, силикагеле, алюмосиликатах, цеолитах). Чаще всего используют широкопористый силикагель, обработанный водяным паром, с

целью снижения удельной поверхности и уменьшения побочных реакций. Среди гетерогенных кислотных катализаторов также используют сульфокатиониты (например, сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом), оксид вольфрама на носителях. Эти катализаторы применяют при жидкофазной гидратации олефинов.

Гидратацию олефинов на гетерогенных катализаторах называют прямой гидратацией, так как происходит непосредственное присоединение воды к олефину с участием катализатора.

Гидратация олефинов и образование побочных продуктов относятся к кислотно-каталитическим процессам. При прямой гидратации олефинов реакция протекает на поверхности гетерогенного катализатора (например, в тонкой пленке фосфорной кислоты на поверхности носителя). Процесс кислотно-каталитического превращения олефина в спирт и протекание побочных реакций на поверхности катализатора можно представить схемой:





Электрофильный механизм гидратации олефинов определяет изменение реакционной способности олефинов в следующем ряду:



Наименее реакционноспособным при гидратации является этилен.

Метод получения синтетического этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена, распространенный в 1940-1960 гг., был полностью заменен прямой гидратацией этилена. С 1965 г. в нашей стране было полностью прекращено использование пищевого этанола для технических целей.

В промышленности прямую газофазную гидратацию этилена проводят при 260-300°C, давлении 7-8 МПа и некотором избытке этилена по отношению к водяному пару (1,44÷1,6):1. Это позволяет поддерживать приемлемую степень конверсии олефина (8-10%), а на поверхности носителя - необходимую концентрацию фосфорной кислоты, не ниже 83%. Фосфорная кислота на поверхности носителя находится в жидком состоянии в виде пленки. Выход спирта составляет около 95%.

Процесс гидратации проводят в аппарате колонного типа непрерывного действия, который внутри футерован слоем меди или биметаллом сталь - медь. Смесь олефина и паров воды, предварительно нагретая до температуры реакции, сверху поступает в реактор, заполненный катализатором. С низа реактора через перфорированную коническую во-

ронку, на которой находится насадка для улавливания кислоты, отводится реакционная смесь.

В настоящее время при прямой гидратации этилена предложен цеолит-содержащий катализатор, не содержащий фосфорную кислоту. Процесс проводят при температуре 250-300°C, давлении 8 МПа, объемной скорости 2000 ч<sup>-1</sup>. При конверсии этилена до 7% селективность составляет 95-98%.

Прямую газофазную гидратацию пропилена осуществляют при температуре около 200°C и давлении 2-3 МПа. При жидкофазном процессе на сульфокатионитном катализаторе реакцию проводят при 130-150°C, давлении 6-10 МПа и молярном соотношении H<sub>2</sub>O : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = (12,54-15) : 1. Выход спирта достигает 94% при степени конверсии олефина 75-80%.

Аналогичным образом проводят гидратацию олефинов с четырьмя углеродными атомами.

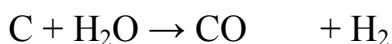
#### **4.3. Синтезы на основе оксида углерода и водорода**

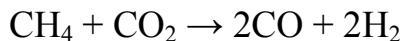
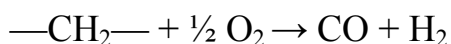
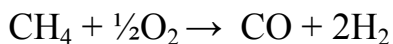
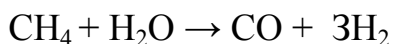
##### **Методы получения синтез-газа**

Смесь оксида углерода и водорода, называемая синтез-газом, широко используется в промышленности для получения парафиновых и олефиновых углеводородов, спиртов, карбонильных соединений и др.

В промышленности синтез-газ получают газификацией твердых горючих ископаемых (каменные и бурые угли, сланцы и др.), а также при разложении метана и нефтепродуктов в присутствии водяного пара, углекислоты или нестехиометрических количеств кислорода при высоких температурах.

В зависимости от применяемого сырья и вида конверсии (водяным паром, CO<sub>2</sub> или кислородом) соотношение компонентов в газовой фазе (CO/H<sub>2</sub>) изменяется в широких пределах:





Паровая конверсия метана в настоящее время является главным химическим процессом получения синтез-газа.

Первая работа по паровой конверсии метана, проведенная Дж. Ланге, относится к 1889 г. В 1920-х гг. Ф. Фишером и Г. Тропшем были продолжены исследования по паровой конверсии метана и взаимодействию последнего с углекислотой. В Ленинградском технологическом институте под руководством Л. Ф. Фокина в эти же годы были проведены большие исследования по термическому и каталитическому разложению метана в присутствии водяного пара и углекислоты.

Промышленное внедрение процесса паровой конверсии метана было начато в 1962 г.

В настоящее время в промышленности существуют следующие методы конверсии метана в синтез-газ:

1. Паровая конверсия ( $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ ). Некаталитическая реакция протекает при температуре 1000-1600°C, а каталитическая при 850°C и давлении 1-4 МПа на никелевом катализаторе.

2. Парциальное окисление кислородом или воздухом ( $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ). Процесс проводится как некаталитически при температуре 1100-1300°C и давлении 3-6 МПа, так и каталитически при температуре 1000°C и давлении 3-4 МПа на гетерогенном катализаторе.

3. Углекислотная конверсия ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ ). Процесс проводится в присутствии никелевого катализатора при 850°C и давлении 2-3 МПа.

В промышленности также осуществляют конверсию метана в синтез-газ под действием смесей  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  в присутствии никелевого

катализатора при повышенных температуре и давлении.

Промышленный синтез органических соединений на основе оксида углерода и водорода получил широкое развитие как с участием гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Некоторые гомогенно-каталитические реакции на основе оксида углерода и водорода уже были рассмотрены ранее.

Здесь кратко рассмотрим синтез метанола, высших алифатических спиртов и углеводов из оксида углерода и водорода.

### **Синтез метанола**

Синтез метанола из CO и H<sub>2</sub> на оксиде цинка в качестве катализатора был разработан Патаром в 1921 г.

Промышленное производство синтетического метанола началось с 1923 г. в Германии, осуществленное фирмой «Баденская анилиновая и содовая фабрика» («BASF»), с 1927 г. - в США и с 1934 г. - в России на Новомосковском химическом комбинате из водяного газа, получаемого газификацией кокса. Процесс проводился под давлением 25-35 МПа на оксидном цинкхромовом катализаторе при температуре 320-380°C.

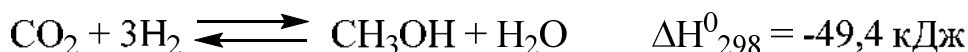
В 1960-х гг. в Англии был разработан и освоен промышленный синтез метанола под давлением около 5 МПа на оксидном медьсодержащем катализаторе при температуре 220-310°C. Обязательным условием хорошей работы низкотемпературного катализатора является наличие в газовой смеси синтеза метанола диоксида углерода (4-5 % (об.)) для поддержания высокой активности катализатора. При более высоких температурах происходит рекристаллизация катализатора и его активность падает.

Синтез метанола при давлении 5-10 МПа получил наиболее широкое применение, старый метод производства метанола при высоком давлении утрачивает практическое значение.

Имеются сведения о катализаторе синтеза метанола, состоящем из интерметаллида торий - медь, на котором при 6 МПа и 280°C и объемном отношении H<sub>2</sub> : CO = 16 : 1 образуется до 40% (мол.) метанола.

Для синтеза метанола предложены также промотированные цинком медные катализаторы Ренея, которые получают выщелачиванием алюминий-медь-цинковых сплавов. Эти катализаторы имеют высокую активность и селективность, приводят к образованию диметилового эфира, что может оказаться благоприятным, если смесь метанола и диметилового эфира используется, например, в производстве бензина по способу «Мобил».

Взаимодействие водорода с оксидами углерода обратимо и протекает с выделением теплоты:



Энтальпия реакции взаимодействия монооксида углерода с водородом незначительно возрастает с повышением температуры и давления. Кроме этих реакций, при синтезе метанола протекает и эндотермическая обратимая реакция диоксида углерода и водорода:



При синтезе метанола протекают также реакции с образованием побочных продуктов: простые и сложные эфиры, альдегиды и кетоны, формали, ацетали, высшие спирты, карбоновые кислоты. Общее содержание их в пересчете на органические соединения колеблется от 0,3 (на медьсодержащем катализаторе) до 5,2% (мас.) (на цинкхромовом катализаторе). Увеличение соотношения  $\text{H}_2 : \text{CO}$  в циркуляционном газе сопровождается снижением содержания побочных продуктов в метаноле-сырце (эфиров, кислот, альдегидов, непредельных соединений).

В промышленности применяется следующий оптимальный режим синтеза метанола на цинкхромовом катализаторе  $[(2,5-3,3) \text{ ZnO} \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4]$ : температура 360-380°C, давление 30 МПа, объемное соотношение  $\text{H}_2 : \text{CO} = 6$ , объемная скорость газа  $(35-40) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ ; на низкотемпературных медьсодер-

жащих катализаторах (CuO - 52-54; ZnO - 24-28; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5-6 % (мае.)) - температура 260-280°C, давление 5-10 МПа, объемная скорость газа (5-35)·10<sup>3</sup> ч<sup>-1</sup> объемное соотношение (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) : (CO + CO<sub>2</sub>) = 0,5÷5,0.

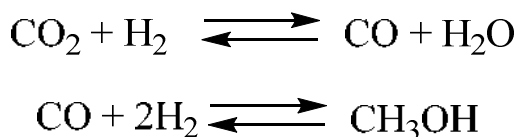
Производство метанола в мире в начале XXI в. составило около 30 млн. т в год.

Основной областью применения метанола является получение формальдегида (свыше 40%). Метанол также используется в синтезе уксусной кислоты, сложных эфиров (в частности, диметилфталата), простых эфиров (МТБЭ, МТАЭ и др.), метилгалогенидов, аминов, ионообменных смол, в качестве растворителя, экстрагента и добавки к моторным бензинам. В дополнение к традиционным областям потребления значительными могут стать в будущем потребности в метаноле в новых областях, таких, как энергетика, синтез белка, продуцируемого одноклеточными организмами и производство низших олефинов.

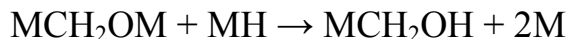
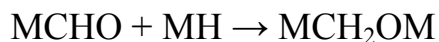
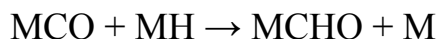
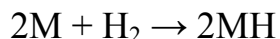
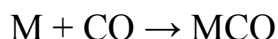
#### Механизм образования метанола из оксидов углерода и водорода

Механизм образования метанола из оксидов углерода и водорода сложен и до конца не выяснен. Достаточно отметить, что в литературе приводится более десяти кинетических уравнений синтеза метанола, отражающих различные схемы механизма процесса.

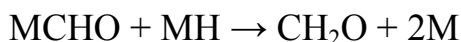
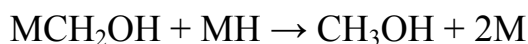
В течение почти 70 лет механизм синтеза метанола из CO и H<sub>2</sub> (или CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>) трактовался как последовательное восстановление оксидов углерода водородом:



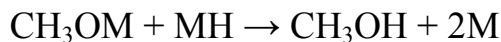
Было предложено несколько механизмов образования метанола из CO и H<sub>2</sub> на активных центрах катализатора (М). Например, для цинкхромовых катализаторов предусматривается образование промежуточных гидроксилметила (I) или метоксида (II) по схемам:



I

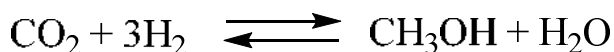
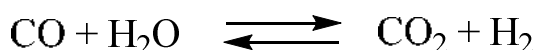


II



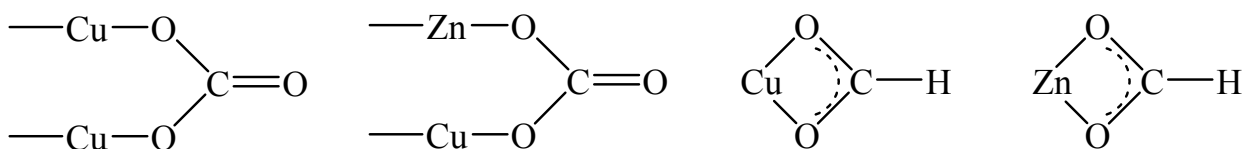
Справедливость этих схем подтверждалась многочисленными прямыми и косвенными факторами.

Исследования механизма синтеза метанола, проведенные в нашей стране в 1970-1980-е гг., показали, что на оксидных катализаторах, в частности на медьсодержащих, возможно образование метанола также из диоксида углерода, присутствующего в исходной смеси или образующегося по реакции конверсии оксида углерода водой:



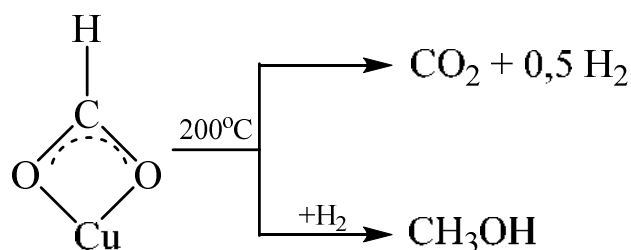
Главными особенностями данной схемы являются окислительно-восстановительный характер синтеза метанола и его цикличность.

Полагают, что образование метанола может происходить через стадию образования карбонатных и формиатных комплексов на поверхности медьсодержащего катализатора, обнаруженных спектральными методами:

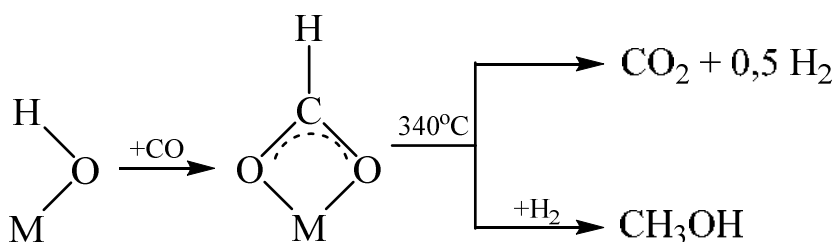


Карбонатные комплексы при гидрировании превращаются в метанол и формиатные комплексы. Формиатные комплексы склонны к распаду и гидрированию в метанол.

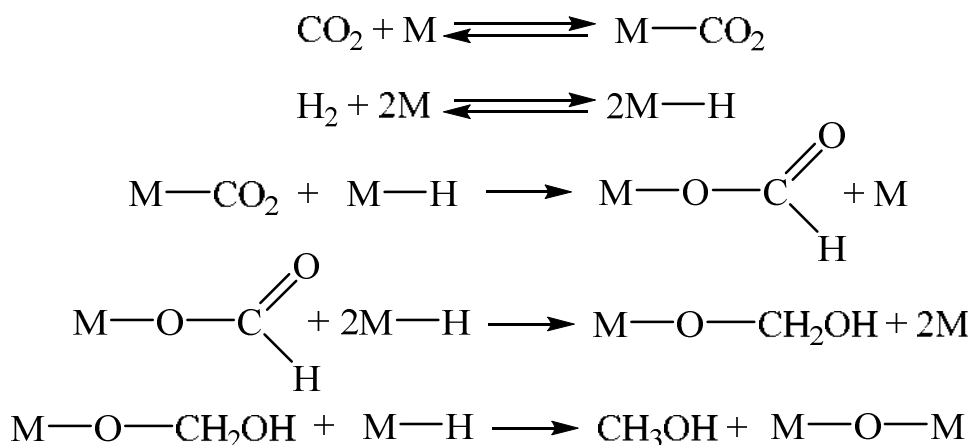
#### 1. Формиаты, адсорбированные на атомах Cu:



#### 2. Формиаты, адсорбированные на атомах Zn и Al с участием OH-группы:



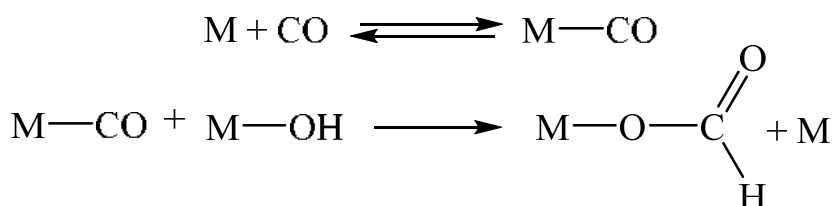
Схему механизма превращения  $\text{CO}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с участием  $\text{H}_2$  на катализаторе  $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$  можно представить следующим образом:



На поверхности катализатора формиаты находятся в монодентатной и бидентатной формах, а реакция образования метанола протекает через ли-

митирующую стадию гидрирования формиата на меди.

Образование формиатов, возможно, также происходит по реакциям с участием оксида углерода:



Формиатные комплексы, по-видимому, могут образовываться с различными скоростями из смеси  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  и  $\text{CO} + \text{H}_2$ . Возможно, этими различиями и объясняются разные скорости синтеза  $\text{CH}_3\text{OH}$  из этих смесей на разных катализаторах и в разных условиях.

Возможны и другие схемы механизма образования метанола, так как на поверхности катализатора были обнаружены группы  $\text{Cu-H}$ ,  $\text{Cu-OH}$ ,  $\text{Cu-CO}$ ,  $\text{Cu-CHO}$ . Дальнейшие исследования, по-видимому, дадут однозначный ответ на вопрос о механизме образования метанола из синтез-газа.

### **Синтез высших алифатических спиртов из $\text{CO}$ и $\text{H}_2$**

Независимо от синтеза метанола были разработаны процессы синтеза из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  на железных катализаторах кислородсодержащих соединений, преимущественно высших алифатических спиртов  $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ . В 1923 г. Ф. Фишер и Г. Тропш установили, что из смеси  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:2$  при 10-15 МПа и 400-450°C на железных катализаторах, обработанных гидроксидами щелочных металлов, образуются главным образом кислородсодержащие соединения (альдегиды - 25%, спирты - 29%, сложные эфиры - 4%, углеводороды - 20%), входящие в состав так называемого синтола. Позже, в 1940-х гг., был создан процесс под названием «Синтол-процесс», проводимый при температуре 190-225°C и давлении 1,8-2,5 МПа, объемной скорости газа ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1,2$ ) 100-200 ч<sup>-1</sup> на стационарном железном катализаторе (97 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,5 %  $\text{K}_2\text{O}$ ). Жидкие продукты содержат спирты - 42-43%, альдегиды и кетоны - 4-5%, сложные эфиры - 1,5-2%, па-

рафины - 9-10%, олефины - 34-35%, выход которых на 1 м<sup>3</sup> газа составляет 150-160 г, углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> - 30-40 г.

Суммарное содержание кислородсодержащих соединений в жидких продуктах составляет 48-50%, в том числе спиртов C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> - 30-35 %.

В другом процессе под названием «Оксил-процесс» синтез кислородсодержащих соединений из CO и H<sub>2</sub> осуществляют в присутствии осажденного катализатора Fe-Cu с добавками Ce, V, Cr, Mn, Ba, Mo, W, используя синтез-газ с соотношением CO : H<sub>2</sub> = 1 : (1,2÷2,0). Процесс проводят при температуре 180-230°C и давлении 1-3 МПа. Суммарное количество кислородсодержащих соединений в жидких продуктах составляет 35-50%. Выход жидких продуктов составил около 100 г на 1 м<sup>3</sup>.

В России также был разработан процесс получения высших алифатических спиртов на плавленных железных катализаторах под руководством А. Н. Башкирова в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева. Процесс проводится при высоком давлении 20-30 МПа и температуре 170-190°C. Плавленный железный катализатор содержит 3-4% промоторов (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO, K<sub>2</sub>O, BaO).

Синтез высших алифатических спиртов протекает по общей схеме:



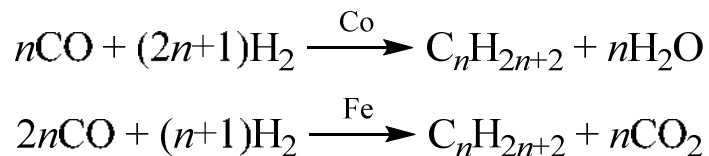
где  $n = 1 \div 20$ .

Образования CO<sub>2</sub> практически не происходит. Наряду с основными продуктами - спиртами (преимущественно присутствуют первичные спирты нормального строения) - образуется некоторое количество карбонильных соединений, кислот, сложных эфиров, жидких и газообразных углеводородов.

### **Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub>**

В 1920-х гг. Ф. Фишер и Г. Тропш впервые установили, что из смеси CO и H<sub>2</sub> на металлических катализаторах (железо и кобальт) под давлени-

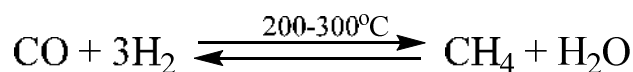
ем образуются углеводороды. На кобальтовом катализаторе реакция протекает с выделением воды, а на железном - диоксида углерода.



Реакция протекает с большим выделением теплоты (165-205 кДж на каждую  $\text{CH}_2$ -группу углеводорода).

В дальнейшем были рекомендованы различные гетерогенные катализаторы (главным образом, никелевые, кобальтовые, железные и рутениевые).

Никелевые катализаторы применяют в производстве метана:



Реакция была открыта П. Сабатье в 1902 г.

Процесс метанирования разрабатывался для получения бытового газа из угля, который предварительно подвергают газификации.

Метод Фишера - Тропша синтеза углеводородов и моторных топлив получил промышленное внедрение в различных странах мира. В довоенные годы в Германии (в 1935 г.) фирмой «Рурхеми» был создан ряд технологических схем процесса Фишера - Тропша при атмосферном и повышенном давлении в присутствии катализаторов на основе кобальта и железа. Были построены восемь заводов, производящих 600 тыс. т бензина. Однако в послевоенные годы они были остановлены по экономическим причинам. Сейчас в мире (ЮАР, Новая Зеландия, Малайзия, США) по методу Фишера - Тропша производят свыше 5 млн. т углеводородов, моторных топлив и других органических продуктов. В России на Новочеркасском заводе (Ростовская обл.) на установке, вывезенной из Германии после Второй мировой войны, производится около 50 тыс. т углеводородов на кобальтмагнийциркониевом катализаторе при температуре 170-200°C и давлении около 1 МПа.

В настоящее время применяют кобальтовые и железные катализаторы на носителях с добавками промоторов. Кобальтовые катализаторы на носителях (синтетические алюмосиликаты, кизельгур, цеолиты и цеолитсодержащие композиции) содержат 30-33% Co. Введение в состав катализатора  $ZrO_2$  или  $TiO_2$  повышает выход парафиновых углеводородов.

На кобальтовом катализаторе в промышленности при температуре 170-200°C и давлении 0,1-1 МПа из CO и  $H_2$  получают линейные парафины.

Железные катализаторы (осажденные и плавленные), промотированные различными добавками (главным образом, щелочными металлами Na, K, Rb), применяют при производстве углеводородов и моторных топлив.

Процесс проводят в реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре 220- 250°C и в реакторе с циркулирующим кипящим слоем катализатора при температуре 310- 340°C и давлении около 3,0 МПа. При проведении процесса Фишера - Тропша получается широкий спектр углеводородов. При этом в реакторах с неподвижным слоем катализатора образуется меньше олефиновых углеводородов, чем в реакторах с циркулирующим кипящим слоем катализатора.

Увеличению выхода олефинов и смещению селективности процесса в сторону углеводородов с большей молекулярной массой способствуют промоторы на основе щелочных металлов, вводимые в состав катализатора.

Повышение температуры синтеза приводит к изменению селективности процесса в сторону образования продуктов с меньшей молекулярной массой, и при этом наблюдается рост выхода ароматических углеводородов и кетонов.

Таким образом, применение CO и  $H_2$  в производстве метанола и других органических веществ открывает более широкий путь использования различных видов горючих ископаемых (уголь, сланцы, торф и др.), а также возобновляемого растительного сырья. Потребление нефти и природных углеводородных газов при получении моторных топлив и других органи-

ческих энергоносителей должно быть сведено к минимуму. В противном случае расхитительное потребление природных богатств Земли может привести к необратимым отрицательным экологическим и техногенным последствиям.

#### 4.4. Окисление органических соединений

Гетерогенно-каталитическое окисление молекулярным кислородом органических соединений в газовой фазе широко используется в промышленности. Этим методом окисляют метанол в формальдегид, этилен в этиленоксид, пропилен в акролеин и акриловую кислоту, бензол и нафталин соответственно в малеиновый и фталевый ангидриды. Бензолполикарбонаты и их ангидриды также получают газофазным окислением на катализаторах.

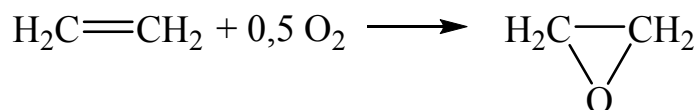
По аналогии с окислительным аммонолизом метана в синильную кислоту в 1970-е гг. был разработан синтез нитрилов уксусной, акриловой, бензойной и фталевых кислот на основе соответствующих олефиновых и ароматических углеводородов.

С 1980 г. велись большие исследования по селективному окислению метана и его низших гомологов в кислородсодержащие соединения и олефины. Например, окислительной димеризацией метана в присутствии оксидов редкоземельных элементов при температуре 600-800°C при атмосферном давлении получают этилен и этан. При конверсии метана 20% селективность по этилену и этану составляет около 80% (по этилену около 60%).

Процессы окисления и окислительного аммонолиза характеризуются высокой экзотермичностью. Поэтому при конструировании реакционных аппаратов предусматривается хороший отвод теплоты реакции, ее утилизация и исключение зон перегрева.

## Окисление этилена

Окислением этилена молекулярным кислородом на гетерогенных катализаторах получают этиленоксид:

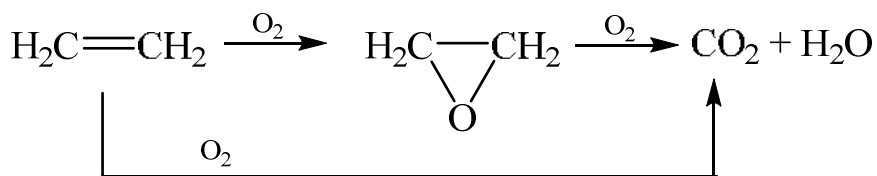


Этиленоксид является одним из важнейших многотоннажных продуктов органического синтеза и широко используется для синтеза многих веществ (этиленгликоля, полиэтиленгликолей, моноэфиров этиленгликоля и полиэтиленгликолей, этаноламинов, полимеров и других соединений).

Хлоргидринный метод получения этиленоксида на основе этилена утратил промышленное значение.

Каталитическое окисление этилена в промышленности осуществляют воздухом или кислородом при температуре 220- 280°C и давлении 1-3 МПа. В качестве катализатора используют металлическое серебро (10-15%), нанесенное на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с низкой удельной поверхностью. Частичное отравление катализатора хлорсодержащими добавками (например, дихлорэтаном) увеличивает селективность катализатора.

На серебряном катализаторе из всех возможных путей при окислении преимущественно происходит образование этиленоксида и полное окисление этилена в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что  $\text{CO}_2$  образуется как из этилена, так и из этиленоксида:



Скорость окисления этиленоксида в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  достаточно высока, что обуславливает значительное падение селективности при повышении степени превращения этилена и температуры реакции (выше 280°C).

При оптимальных условиях проведения процесса окисления этилена воздухом селективность образования оксида этилена составляет 60-65%, а

при окислении кислородом - 70-75%.

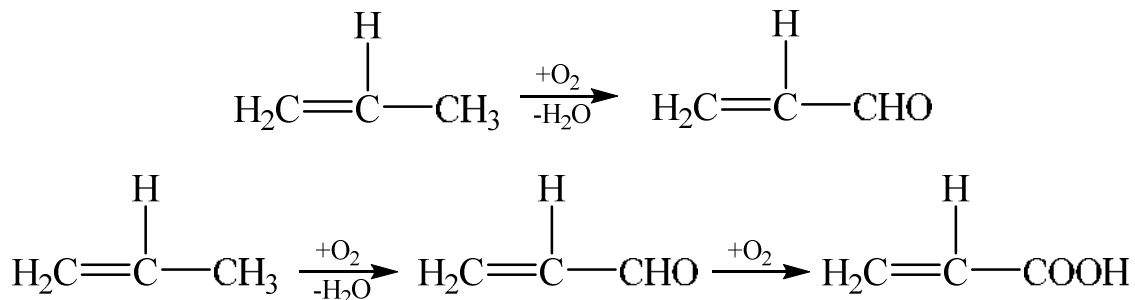
Ввиду значительной зависимости селективности от степени превращения этилена и большого теплового эффекта в промышленности наибольшее распространение получили трубчатые реакторы, охлаждаемые водным конденсатом под давлением или другими теплоносителями. Реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора не получили применения.

Необходимо отметить, что производство этиленоксида окислением этилена кислородом имеет высокие экономические показатели, превосходящие способ, основанный на применении воздуха.

При создании технологии процесса окисления этилена в этиленоксид необходимо учитывать, что этилен и этиленоксид с кислородом образуют в широких пределах концентраций взрывоопасные смеси.

### Окисление пропилена

Окислением пропилена на гетерогенных катализаторах получают акролеин и акриловую кислоту:



Акролеин применяется для получения акриловой кислоты и ее эфиров, аллилового спирта, синтетического глицерина и других веществ. Эфиры акриловой кислоты используют в реакциях полимеризации и сополимеризации для получения полимеров с заданными свойствами.

Окисление пропилена в акролеин проводят воздухом или техническим кислородом при температуре 320-500°C и давлении 0,1-1 МПа с добавлением водяного пара (25-50%), который способствует повышению селективности реакции и предотвращает образование взрывоопасных газовых реакционных смесей.

В качестве катализаторов используют оксиды металлов (например,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   $\text{MoO}_3$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   $\text{MoO}_3$   $\text{P}_2\text{O}_5$ ), содержащие промоторы (оксиды теллура и меди). На этих катализаторах достигается высокая селективность (до 90%) при малом времени контакта (1-2 с) и температуре 400-500°C.

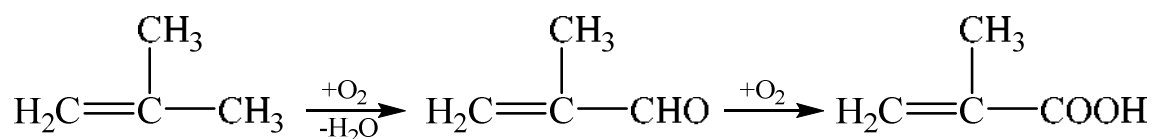
Побочными продуктами окисления являются ацетальдегид, ацетон, уксусная и акриловая кислоты, CO и  $\text{CO}_2$ .

Реакцию проводят главным образом в трубчатых реакторах со стационарным слоем катализатора, охлаждаемого расплавом солей.

Для получения акриловой кислоты используют одностадийный процесс окисления пропилена в акриловую кислоту и двухстадийный процесс: окисление пропилена в акролеин и окисление акролеина в акриловую кислоту. Двухстадийная схема получила наибольшее распространение, так как существенно повышается селективность образования акриловой кислоты.

На стадии окисления акролеина в акриловую кислоту используют висмутмолибденовые катализаторы с различными промоторами (теллур, кобальт и др.). Реакцию проводят при температуре 200-300°C при времени контакта 0,5-2 с, что обеспечивает селективность выше 90%.

Аналогично окислению пропилена в промышленности на гетерогенных катализаторах проводят окисление 2-метилпропена в метакролеин и метакриловую кислоту:

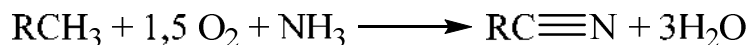


Стадия окисления метакролеина в метакриловую кислоту менее селективна, чем при окислении акролеина в акриловую кислоту. При 250-300°C, атмосферном давлении и степени превращения метакролеина 80-90% селективность по метакриловой кислоте не превышает 80%.

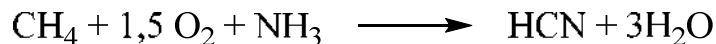
### **Окислительный аммонолиз пропилена**

Окислительный аммонолиз - это окисление углеводородов молекуляр-

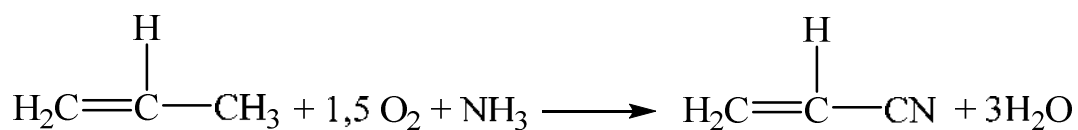
ным кислородом в присутствии аммиака:



Впервые окислительный аммонолиз был реализован Л. Андриевским в 1930-х гг. на примере метана:



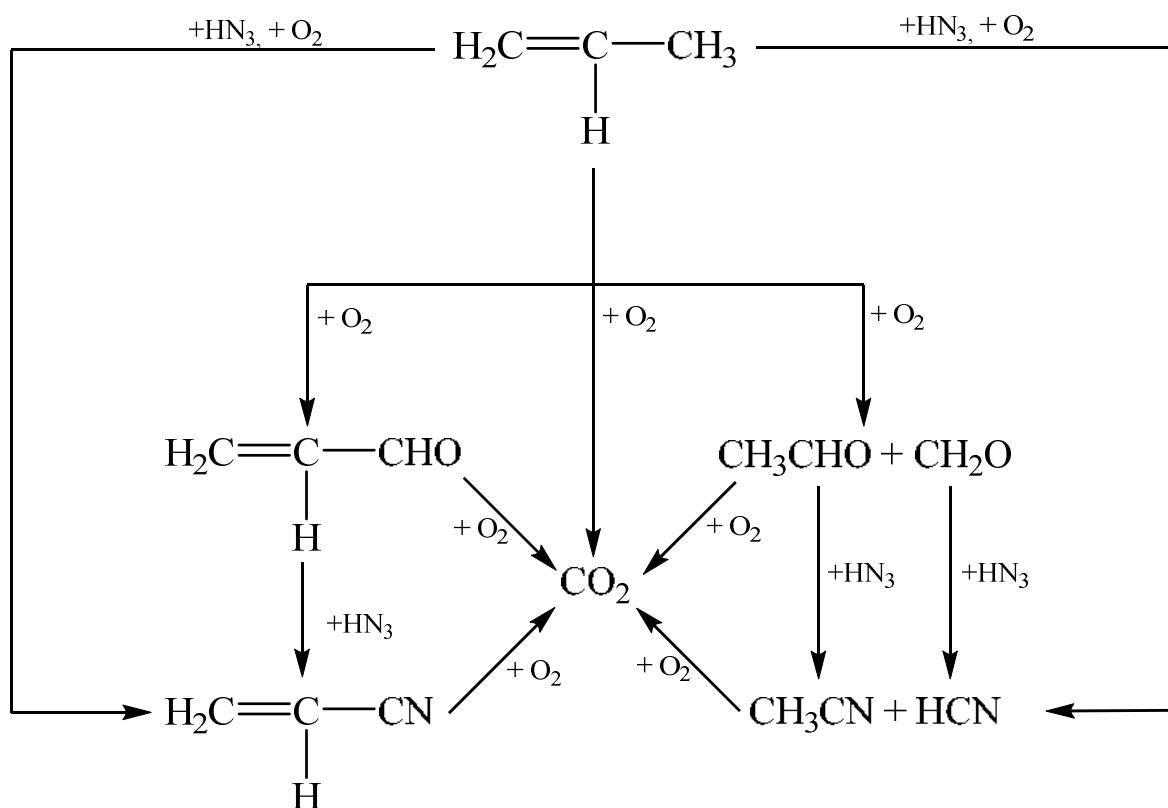
Позже, в 1959 г., (фирма «Sohio», США) в промышленность был внедрен метод окислительного аммонолиза пропилена с целью получения акрилонитрила - промышленного продукта при синтезе акрилатов, акриламида и других веществ:



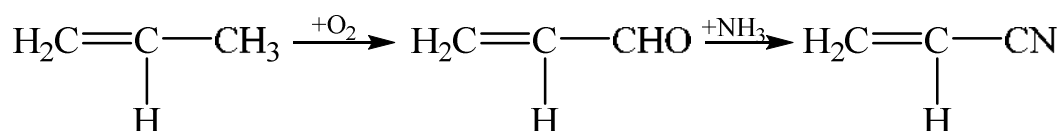
Процесс окислительного аммонолиза пропилена проводят в реакторах со взвешенным слоем катализатора (на основе висмутфосформolibденового катализатора с добавками различных оксидов Co, Ni, As, Te и др.) при температуре 370-500°C и давлении 0,2-1,4 МПа. Селективность по акрилонитрилу составляет 80-85%. Побочными продуктами являются синильная кислота и ацетонитрил, которые получают как товарные продукты.

В промышленности также используются трубчатые реакторы со стационарным слоем катализатора.

Образование промежуточных и конечных продуктов можно представить следующей схемой:



Механизм окислительного аммонолиза пропилена достаточно сложен и далек от полной ясности. Можно полагать, по крайней мере в первом приближении, что процесс протекает по двум маршрутам. По одному маршруту на поверхности катализатора происходит окисление пропилена в акролеин, который затем по реакции с аммиаком образует акрилонитрил:



По другому маршруту на поверхности катализатора из пропилена образуется  $\pi$ -аллильный комплекс, который по реакции с аммиаком и его промежуточными формами (содержащими группы  $-\text{NH}_2$ ,  $>\text{NH}$ ) с участием катионов висмута и молибдена, ионов кислорода кристаллической решетки через ряд окислительно-восстановительных стадий превращается в акрилонитрил с высокой селективностью.

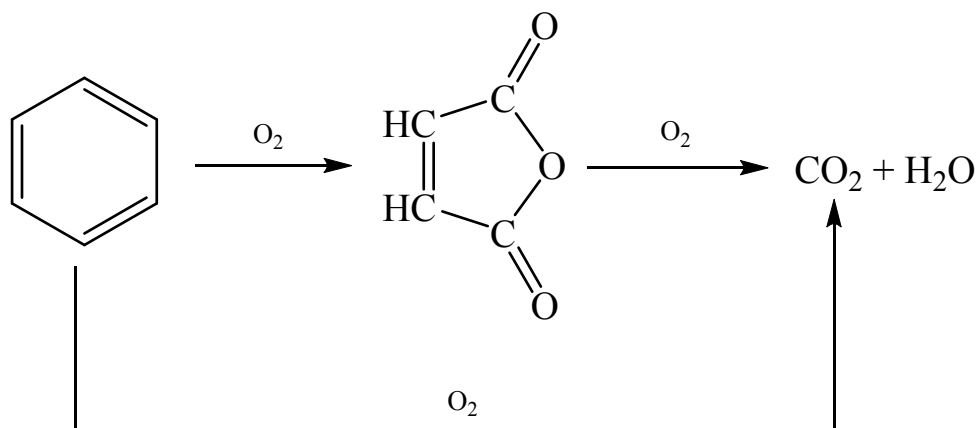
Как и в случае пропилена, окислительным аммонолизом производят динитрилы изо- и тетрафталевой кислот из *m*- и *n*-ксилола или их смесей.

Наиболее эффективными катализаторами для этого процесса оказались смеси оксидов ванадия и хрома, ванадия и молибдена, ванадия, титана, молибдена и висмута. Реакцию проводят при температуре 350-480°C и атмосферном давлении в реакторах со стационарным или взвешенным слоем катализатора.

### Окисление ароматических углеводородов

Газофазным гетерогенно-каталитическим окислением ароматических углеводородов в промышленности получают ангидриды ди- и тетракарбоновых кислот (малеиновый и фталевый ангидриды, пиромеллитовый диангидрид), которые находят широкое применение в производстве пластификаторов, полимерных материалов и др.

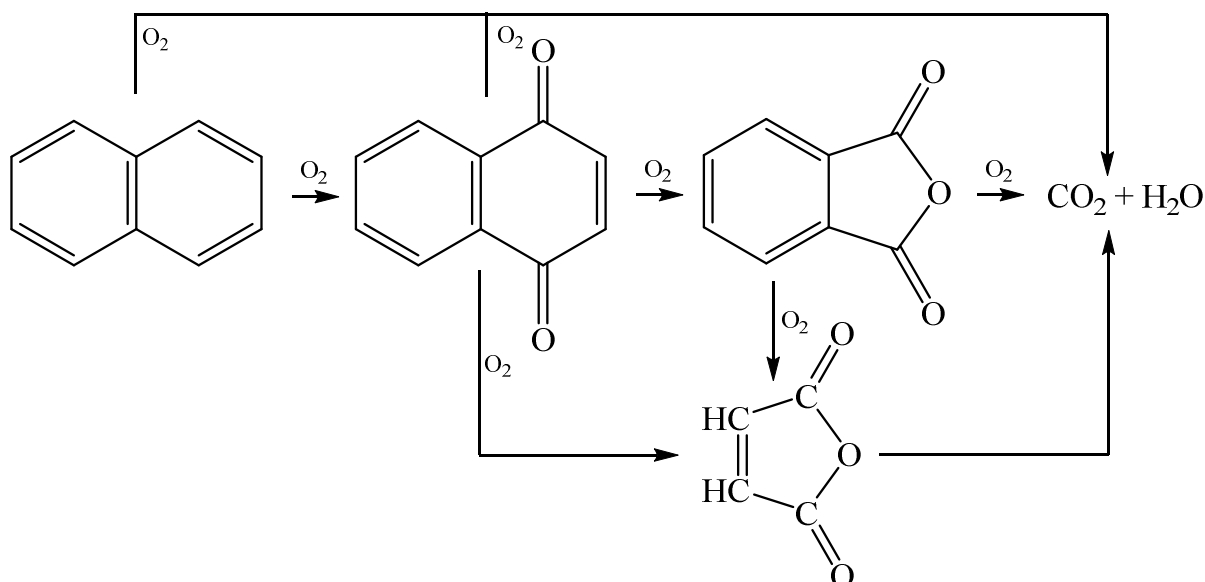
Так, малеиновый ангидрид получают окислением бензола в трубчатом реакторе при температуре 350-400°C в присутствии смеси оксидов ванадия и молибдена, нанесенных на оксид алюминия:



Выход малеинового ангидрида составляет 70-75%.

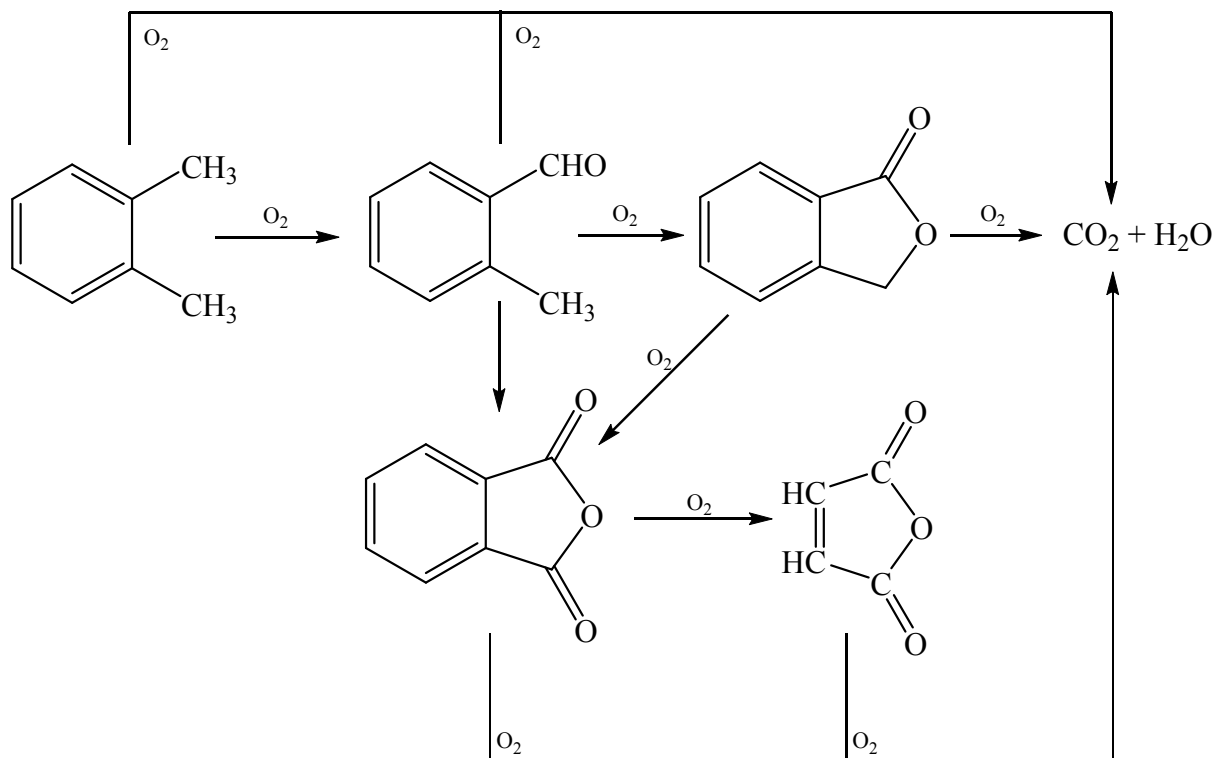
Газофазным окислением нафталина в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора ( $V_2O_5$  с добавкой  $K_2SO_4$  на силикагеле) при атмосферном давлении и температуре 300-400°C производят фталевый ангидрид, выход которого составляет около 90%. Основными побочными продуктами являются малеиновый ангидрид и 1,4-нафтахинон.

Образование фталевого ангидрида можно представить следующей схемой:



В промышленности фталевый ангидрид также получают газофазным окислением о-ксилола на ванадиевотитановом катализаторе при 370-400°C, на котором выход целевого продукта составляет 70-75%. Кроме того, образуется около 5-8% малеинового ангидрида.

Окисление о-ксилола в соответствующие ангидриды кислот можно представить схемой:

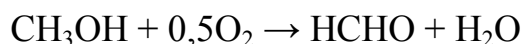


## Окисление метанола

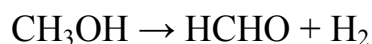
Первые прикладные исследования по гетерогенно-каталитическому окислению метанола относятся к 80-м гг. XIX в. Так, из смеси метанол - воздух на катализаторе платина на асбесте был получен формальдегид с выходом до 48,5%. Позже, в начале XX в., С. А. Фокин и Е. И. Орлов подробно изучили различные катализаторы окисления метанола в формальдегид. Наиболее активными оказались Си, Ag и их сплавы. Исследования Е. И. Орлова явились основополагающими при создании промышленной технологии окисления метанола в формальдегид.

Газофазным окислением метанола воздухом в промышленности в больших количествах производят формальдегид, который применяют для получения ряда полимеров, промежуточных веществ для синтеза изопрена, многоатомных спиртов (например, пентаэритрита) и других веществ. Мировое производство формальдегида этим методом составляет свыше 10 млн. т в год.

Реакция окисления метанола протекает с выделением большого количества теплоты:



Для предотвращения глубокого окисления спирта (формальдегид легко окисляется до СО и СО<sub>2</sub>) и снятия теплового эффекта процесс ведут при недостатке кислорода на гетерогенном катализаторе Ag, осажденном на у-Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Ag и Си (в виде сетки или стружек). Наибольшее распространение получил серебряный катализатор, на котором активно протекает не только окисление, но и эндотермическая реакция дегидрирования метанола:



Для сбалансирования процесса по тепловому эффекту, т. е. проведения процесса с небольшим экзотермическим эффектом, превращение метанола в формальдегид на 55% проводят через стадию окисления и на 45% - через

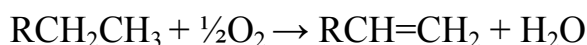
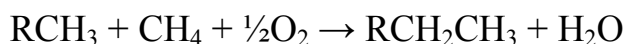
стадию дегидрирования. Это позволяет вести процесс в адиабатических реакторах при температуре 500-600°C и времени контакта 0,01-0,03 с. Выход формальдегида на пропущенное сырье составляет 80-85% при степени превращения спирта 85-90%.

Преобладающее количество формальдегида в нашей стране, а ранее в СССР, вырабатывается по технологии, использующей пемзосеребряный катализатор. Соединения железа, хлора и серы являются ядами для катализатора.

В промышленности также нашел применение способ газофазного окисления метанола в формальдегид в избытке воздуха при температуре 350-430°C на оксидном железомолибденовом катализаторе  $\text{MoO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Селективность по формальдегиду составляет 95-96% при степени превращения метанола 99 %. Процесс окисления проводится в трубчатом реакторе и характеризуется достаточно низкими расходными коэффициентами по сырью и энергии.

### **Окислительное метилирование органических соединений**

Окислительное метилирование - это взаимодействие молекулы органического вещества с метаном в присутствии молекулярного кислорода.



где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{N}\equiv\text{C}-$  и т. д.

Процесс экзотермичен и может протекать как каталитически, так и некаталитически.

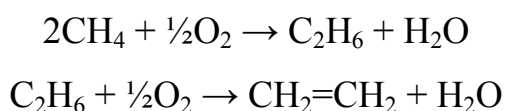
Впервые окислительное метилирование было исследовано Х. Е. Хчейном в 1970 г.

Окислительным метилированием были осуществлены синтезы с участием метана и кислорода: этилбензола и стирола из толуола, п-этилтолуола и п-метилстирола из п-ксилола, бутена-1 и бутадиена-1,3 из пропилена, изоамилена и изопрена из изобутилена и др. Например, окис-

лительная кроссконденсация толуола с метаном осуществляется при температуре 650-750°C в газовой фазе и подчиняется закономерностям радикально-цепных реакций. Процесс протекает с выделением большого количества теплоты и образованием кроме основных продуктов - этилбензола и стирола 45-50%, бензола 23-28%, фенола 12-14%, крезолов 6-8% при степени превращения толуола 40-50%. Для окислительного метилирования толуола используются такие гетерогенные катализаторы, как Li/MgO, Pb/Li/MgO, Li/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при температуре 600-800°C.

На сверхосновных катализаторах при повышенной температуре около 750°C был осуществлен синтез акрилонитрила из ацетонитрила и метана, а также окислительное метилирование ацетона, ацетофенона, дифенилметана.

Метан также склонен к окислительной димеризации с образованием этана и этилена:



Реакция протекает при повышенной температуре 600-900°C на гетерогенных катализаторах, таких как оксиды щелочноземельных и редкоземельных металлов, оксиды металлов переменной валентности (Mn, Pb, Sn и др.). За один проход максимальный выход C<sub>2</sub>-углеводородов, как правило, составляет 17-20%, а селективность - 50-80% при конверсии метана до 30%. Основными побочными продуктами помимо водорода являются оксиды углерода.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### *Основная*

1. Кузнецов В. И. Развитие учения о катализе / АН СССР, Институт истории, естествознания и техники. – М.: Наука, 1964. – 422 с.
2. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
3. Панченков, Г. М., Лебедев, В. Л. Химическая кинетика и катализ : учеб. пособие для вузов / Г. М. Панченко, В. Л. Лебедев. – 3-е изд. испр. и доп. – М.: Химия, 1985. – 592 с.
4. Рогинский С. З. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1979. – 337 с.
5. Березин И. В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа : Учебное пособие для студентов химических и биологических факультетов университетов. – М.: Высш. школа, 1977. – 280 с.
6. Сибаров, Д. А. Катализ, каталитические процессы и реакторы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Д. А. Сибаров, Д. А. Смирнова. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2016. – 200 с. – Режим доступа : <https://e.lanbook.com/book/87592>
7. Камышов В. М. Строение вещества [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В. М. Камышов, Е. Г. Мирошникова, В. П. Татауров. – СПб. : Лань, 2017. – 236 с.
8. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт ; пер. с англ. В. И. Ролдугина. – Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 500 с.
9. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. – М.: Мир, 1983. – 232 с.
10. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.

### *Дополнительная*

11. Колпакова, Н. А. Сборник задач по химической кинетике [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н. А. Колпакова, С. В. Романенко, В. А. Колпаков. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2016. – 280 с. – Режим доступа : <https://e.lanbook.com/book/81562>
12. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза : Учебник для химико-технологических специальностей вузов / Н. Н. Лебедев. – М.: Альянс, 2013. – 588 с.
13. Афанасьев, В. А. В мире катализа / В. А. Афанасьев, Г. Е. Заиков. – М.: Наука, 2013. – 106 с.
14. Дженкс, В. Катализ в химии и энзимологии / В. Дженкс. – М.: Мир, 1972. – 466 с.
15. Миначев, Х. М. Избранные труды. Гетерогенный катализ. Нефтехимия. Каталитический органический синтез / Х. М. Миначев. – М.: Наука, 2011. – 880 с.
16. Скаландис Ант. Катализ / Ант Скаландис. – М.: АСТ, Terra Fantastica, 2016. – 480 с.

Учебное издание

Юрий Васильевич **Попов**  
Снежана Евгеньевна **Латышова**  
Денис Николаевич **Небыков**  
Владимир Михайлович **Мохов**

**КАТАЛИЗ В ХИМИИ  
И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

*Учебное пособие*

Редактор *Л. Н. Рыжих*

Темплан 2019 г. (учебники и учебные пособия). Поз. № 71.  
Подписано в печать 15.10.2019. Формат 60х84 1/16. Бумага газетная.  
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 10,00. Уч.-изд. л. 7,47.  
Тираж 100 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.  
400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ.  
400005, г. Волгоград, просп. В. И. Ленина, 28, корп. 7.