

УДК 541.128:543.422.4

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ИНТЕРМЕДИАТАХ – ОСНОВА ДЛЯ ПОНИМАНИЯ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

© 2019 г. В. А. Матышак^{а, *}, О. Н. Сильченкова^а

^аФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 23.01.2019 г.

После доработки 23.01.2019 г.

Принята к публикации 04.02.2019 г.

Для установления механизма гетерогенной каталитической реакции был использован спектроскопический метод, основанный на сопоставлении одновременно измеренных скорости превращения поверхностных комплексов с помощью ИК-спектроскопии *in situ* и скорости образования продуктов реакции. На основе систематических исследований вышеуказанным методом интермедиагов гетерогенно-каталитических реакций обнаружены общие закономерности, проливающие свет на суть каталитического действия. Найдено, что главная функция катализатора заключается в приготовлении из молекулы в газовой фазе (при адсорбции) нового реагента. Превращение этого реагента в продукты на поверхности происходит по маршруту, принципиально отличающемуся от маршрута превращения исходной молекулы в газофазной реакции. Выяснилось также, что если исходные адсорбционные формы реагентов изучаемой реакции на некоторой группе катализаторов одинаковы, то механизм (как последовательность стадий) этой реакции на них один и тот же. Индивидуальные свойства разных катализаторов в рамках такой группы проявляются в различии соотношения скоростей стадий, т.е. в определении лимитирующей стадии.

Ключевые слова: интермедиаги, механизм каталитической реакции, ИК-спектроскопия *in situ*, спектроскопический метод.

DOI: 10.1134/S0453881119040105

ВВЕДЕНИЕ

Развитие теоретических представлений в гетерогенном катализе сдерживается отсутствием сведений о детальном механизме каталитических реакций. Под механизмом каталитической реакции обычно [1] подразумевается совокупность элементарных стадий, приводящая к образованию продуктов. Промежуточными комплексами (интермедиагами) являются вещества, участвующие в элементарных стадиях. Установление механизма каталитической реакции заключается в определении природы промежуточных веществ, а также последовательности их превращения в продукты реакции.

В настоящее время основную информацию о комплексах, образующихся на поверхности катализатора в ходе реакции, получают методами молекулярной спектроскопии. В частности, инфракрасная спектроскопия, в отличие от электронной спектроскопии, может быть использована непосредственно в условиях каталитической реакции (повышенные температуры, присутствие газовой фазы). Этим методом накоплена информация о свойствах поверхностных комплексов [2, 3].

Однако вопрос, имеют ли наблюдаемые поверхностные комплексы какое либо отношение к изучаемой реакции или нет, остается открытым. Для установления истинной роли поверхностных комплексов в реакции необходим некоторый критерий.

В настоящей работе в качестве такого критерия используется сопоставление одновременно измеренных скорости расходования поверхностных соединений со скоростью образования продуктов [4, 5]. Если указанные скорости равны, то появляются серьезные основания для утверждения, что наблюдаемое поверхностное соединение является промежуточным в реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сравнение скоростей расходования поверхностных соединений и образования продуктов проводили на основе спектроскопических измерений, предусматривающих несколько этапов [6, 7]:

- 1) одновременное измерение спектральных и каталитических свойств системы;
- 2) идентификация полос в спектрах;

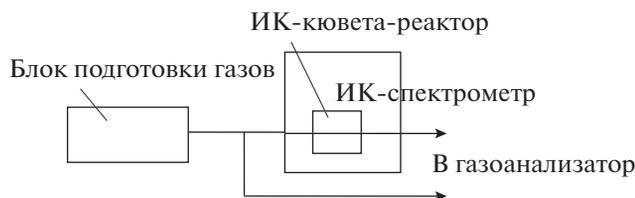


Рис. 1. Принципиальная схема проведения спектрокINETических измерений.

3) количественная обработка спектральных данных;

4) количественное сравнение скорости реакции, рассчитанной через поверхностные заполнения, со скоростью реакции, определенной из концентрации продуктов.

Подробно особенности каждого этапа рассмотрены в [8].

На рис. 1 приведена принципиальная схема экспериментальной установки для спектрокINETических измерений. Основное звено этой схемы — спектральная ячейка. К ее конструкции предъявляются жесткие требования: кювета должна выполнять еще и функции каталитического безградиентного реактора, в котором возможно проведение обычных кINETических измерений. Конструкции таких кювет-реакторов описаны в [6–8]. Главной их особенностью является малый объем, отсутствие холодных частей. “Окна” крепятся механическим поджатием хорошо полированных поверхностей или с помощью клея. Для проверки безградиентности разработанных конструкций в каждой конкретной каталитической системе выполняли теоретические и экспериментальные оценки. К теоретическим оценкам относится расчет критерия Пекле (Pe), к экспериментальным — сравнение одних и тех же параметров, определенных в стационарных и нестационарных условиях.

Реакционную смесь до и после кюветы-реактора анализировали либо хроматографически, либо с помощью инфракрасных, хемилюминесцентных, магнитных газоанализаторов.

Проведение спектрокINETических измерений возможно как в стационарных, так и нестационарных условиях.

Количественное совпадение скорости превращения поверхностного комплекса ($W_{пк}$) (спектральные измерения) и скорости реакции (W_p), измеренной экспериментально, означает, что рассматриваемые поверхностные соединения являются промежуточными в реакции.

Возможно, что выполненное таким образом сравнение $W_{пк}$ и W_p не всегда покажет их совпадение. Рассмотрим наиболее типичные варианты соотношения этих скоростей.

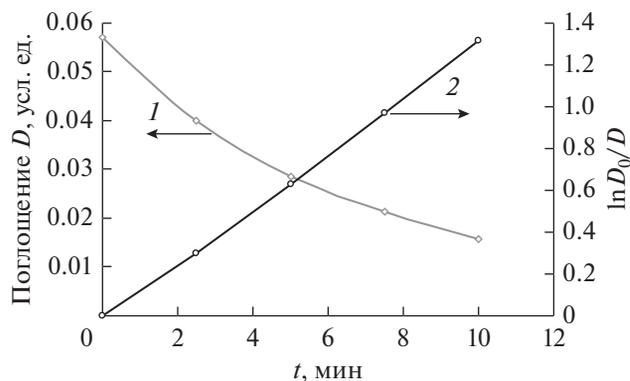


Рис. 2. Восстановление NO_x пропиленом в избытке кислорода на $Cu/ZSM-5$ при $300^\circ C$. Зависимость $D(1630)$ от времени при выключении из потока реакционной смеси потока NO_x (1), а также результат ее обработки в координатах уравнения 1-го порядка (2).

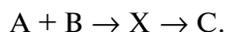
1. $W_{пк} = W_p$. Ниже приведен пример количественного сравнения скорости реакции, рассчитанной через поверхностные заполнения (спектральные измерения), со скоростью, измеренной экспериментально в условиях восстановления NO_x пропаном в избытке кислорода на $Cu/ZSM-5$ [8]. В условиях реакции в спектрах пропускания обнаружена полоса поглощения (п. п.) при 1630 см^{-1} . Согласно литературным данным [9] эта п. п. относится к антисимметричным колебаниям в комплексе $Cu-O-N=O$. Определение коэффициента экстинкции (ϵ) выполнено при нагреве образца в режиме термодесорбции с анализом количества выделяющихся молекул NO_x . Величина ϵ составляет $3.4 \times 10^{-18}\text{ см}^2/\text{молек.}$

В условиях реакции при $300^\circ C$ оптическая плотность (D) полосы при 1630 см^{-1} равна 0.05. Это означает, что на образце находится $N_{NO_x} = D S \epsilon^{-1} = 3 \times 10^{16}$ комплексов (S — геометрическая площадь образца, $S = 2\text{ см}^2$). Если NO_x превращается через этот комплекс, то скорость реакции его расходования будет равна $W_{пк} = k N_{NO_x} = 1.8 \times 10^{17}$ молек./мин.

Величина k была определена из данных рис. 2. Кривая 1 на рис. 2 представляет собой изменение оптической плотности полосы поглощения нитритного комплекса во времени при замене потока реакционной смеси на поток, содержащий пропан. Этот прием направлен на прекращение процесса образования нитритного комплекса с тем, чтобы измерить скорость его расходования. Обработка кривой 1 в координатах уравнения первого порядка дает величину k , равную 6 мин^{-1} .

Измеренная экспериментально скорость превращения NO_x на этом образце $W_p = 1.9 \times 10^{17}$ молек./мин. Хорошее совпадение скоростей доказывает, что наблюдаемый комплекс является

промежуточным в восстановлении NO_x пропаном. Т.е. описание механизма реакции в данном случае соответствует следующей упрощенной схеме:

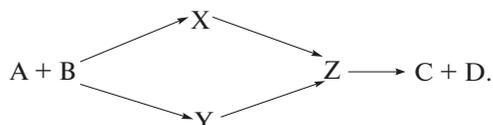


2. $W_{\text{пк}} < W_p$. В этом случае наблюдаемый поверхностный комплекс не имеет отношения к изучаемой реакции. Он может быть интермедиатом в некоторой другой реакции, скорость которой в данном случае не измеряется. В качестве конкретного примера приведем сопоставление скоростей превращения карбоксилатного комплекса в CO_2 в реакции окисления CO на оксиде меди, нанесенном на Al_2O_3 (рис. 3) [10].

В условиях реакции в ИК-спектрах обнаружены п. п. при 1600 и 1380 см^{-1} . Отнесение этих п. п. выполнено на основе литературных данных [2, 3]. Указанные п. п. принадлежат антисимметричным и симметричным колебаниям поверхностной карбоксилатной группы. Коэффициент экстинкции колебаний ϵ в карбоксилатном комплексе определен в [11]. Он равен $6 \times 10^{-19} \text{ см}^2/\text{молек.}$ В условиях реакции при 340°C оптическая плотность D полосы поглощения при 1600 см^{-1} составляет 0.12 . Это означает, что на поверхности находится $N_{\text{COO}} = D\epsilon^{-1} = 4 \times 10^{17}$ комплексов. Если CO_2 образуется через этот комплекс, то скорость образования CO_2 будет равна $W_{\text{пк}} = kN_{\text{COO}} = 5 \times 10^{16} \text{ молек./мин.}$ Величина k определена из данных рис. 3. Обработка кривой 2 в координатах уравнения первого порядка дает величину k , равную 0.13 мин^{-1} .

Измеренная экспериментально скорость реакции на этом образце $W_p = 2.6 \times 10^{19} \text{ молек./мин.}$ Полученные данные свидетельствуют о том, что вклад окисления карбоксилатов в суммарную реакцию окисления CO пренебрежимо мал.

Несовпадение скоростей может быть и для комплекса X (или Y), являющегося интермедиатом, в случае протекания реакции по следующей схеме:



В этой ситуации определение роли комплекса X (или Y) в изучаемой реакции может быть сделано на основе сравнения характерного времени превращения комплекса и характерного времени реакции. Если эти величины совпадают, у нас есть достаточно оснований для утверждения о том, что наблюдаемый комплекс — промежуточный в реакции. Отметим, что измерение характерных времен (для определения константы рас-

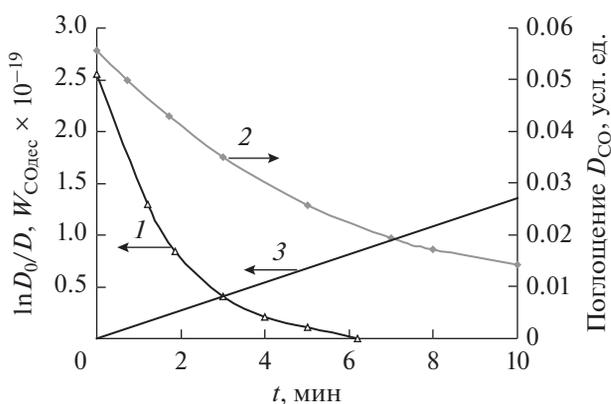


Рис. 3. Реакция окисления CO в CO_2 на катализаторе $10\% \text{ CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 340°C . Зависимости скорости реакции (1) и интенсивности полосы поглощения карбоксилатного комплекса (2) от времени, и результат спрямления кривой (2) в координатах уравнения 1-го порядка (3).

хождения поверхностного комплекса) является составной частью спектрокинетического опыта.

3. $W_{\text{пк}} > W_p$. В этом случае совершенно очевидно, что наблюдаемый поверхностный комплекс либо не имеет отношения к изучаемой реакции, либо он превращается также и в некоторых других реакциях, за скоростью которых мы не следим. Тогда необходимо измерение скоростей всех реакций, протекающих в данной системе. Спектрокинетический пример такого соотношения скоростей найден на примере реакции восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода [12]. Скорость превращения интермедиатов — нитратных комплексов — больше скорости реакции восстановления оксидов азота из-за разложения нитратов до NO .

В качестве некоторого заключения отметим, что метод сопоставления скоростей встречает некоторые экспериментальные трудности в случае малоактивных образцов. Для того чтобы определить скорость реакции, необходимо проводить опыты при повышенных температурах. Заполнения поверхности с ростом температуры уменьшаются. Успех опыта будет определяться возможностью совмещения температурных интервалов, в которых измеряются спектральные и каталитические свойства системы.

Трудности встречаются и при сравнении скоростей на высокоактивных катализаторах. Связаны они, в основном, с невысоким временным разрешением спектрального оборудования. Как следует из литературных данных [13, 14], характерные времена гетерогенных реакций находятся в интервале от 10^{-2} до 10^2 с. Нестационарными методами молекулярной спектроскопии возможно изучать реакции с характерными временами более 1 с.

Спектрокинетические измерения могут быть проведены на основе спектроскопии пропускания [15], диффузного отражения [16] и эмиссии [17].

Отметим, что чаще всего применяют спектроскопию пропускания. Однако возможности ее ограничены необходимостью прессования образца и значительным собственным поглощением катализаторов. И, наконец, из-за большой длины оптического пути в кювете на пропускание вероятно наложение полос поглощения молекул в газовой фазе и поверхностных соединений.

Перечисленных недостатков лишена спектроскопия диффузного отражения. Суть ее заключается в том, что приемник фиксирует свет, рассеянный образцом в виде порошка. Для количественного описания спектров диффузного отражения используют формулу Кубелки–Мунка, которая связывает долю света, отраженного бесконечно толстой средой, с коэффициентами экстинкции (ϵ) и рассеяния (s).

Очевидно, что процессы, происходящие на поверхности массивных металлов, недоступны для изучения с помощью перечисленных выше методик. Наиболее подходит для этой задачи эмиссионная спектроскопия [18]. Это единственный спектральный метод, в котором нагрев образца не препятствует измерению, а является его необходимым условием. При этом на фоне нехарактеристического излучения самого металла фиксируется характеристический спектр адсорбированных на нем комплексов.

Рассмотренный выше подход сравнения скоростей расходования поверхностных соединений и образования продуктов превращения показывает, что спектрокинетический метод – это перспективная экспериментальная база для исследования механизма гетерогенной каталитической реакции, закономерностей протекания поверхностных стадий. Для выявления общих закономерностей превращения комплексов на поверхности в работе предлагается изучение спектрокинетическим методом одной и той же реакции на возможно более широком круге катализаторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В химии известно, что в результате реакции разбавленной и концентрированной азотной кислоты с металлами образуются разные продукты. Точно так же при взаимодействии олефинов с серной кислотой различной степени разбавления протекают разные реакции. Объяснение этому факту достаточно простое: при растворении кислоты за счет эффекта сольватации в растворе существуют разные по природе ионы. Т.е., растворяя кислоту в различной степени, мы готовим разные по природе реагенты. В этом примере наблюдается явная аналогия с гетерогенным ката-

лизом. При адсорбции молекулы на поверхности катализаторов образуется исходный для реакции реагент, принципиально отличающийся по своим свойствам и строению от молекулы в газовой фазе.

Блестящим литературным примером является реакция окисления СО. Высокая прочность связи С–О (>1000 кДж/моль), а также наличие спинового запрета приводит к тому, что протекание этого процесса в газовой фазе затруднено (температура реакции $>700^\circ\text{C}$).

В присутствии металлического катализатора происходит образование σ -связи между заполненными σ -орбиталями СО и незаполненными d -орбиталями металла. Связь образуется и за счет взаимодействия заполненных d -орбиталей металла с вакантными π^* -орбиталями СО. В результате в образовавшемся молекулярном комплексе СО–катализатор электронная структура связи С–О и ее прочность меняется. Второй компонент реакции – кислород – на металлических катализаторах адсорбируется диссоциативно. В итоге взаимодействие между созданными катализатором новыми реагентами – карбонильным комплексом и атомарным кислородом – протекает при значительно более низкой температуре.

Далее на основе собственных и литературных данных мы постараемся доказать, что образование при адсорбции нового реагента определяет маршрут каталитической реакции.

На группе катализаторов в условиях одной и той же реакции (исходные реагенты и продукты совпадают) возможно образование идентичных поверхностных комплексов – реагентов. Мы покажем, что в этом случае на разных катализаторах этой группы изучаемая реакция протекает по одинаковому механизму. Индивидуальные свойства катализаторов при этом проявляются в определении лимитирующей стадии.

Если же на катализаторах при адсорбции одной и той же молекулы образуются отличные друг от друга реагенты, то на них реализуются разные реакции.

Для проверки этих соображений с применением спектрокинетического метода изучали каждую реакцию на возможно более широком круге катализаторов.

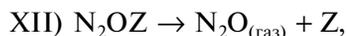
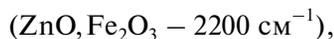
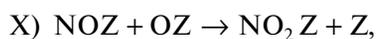
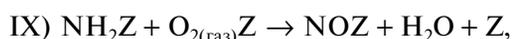
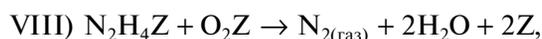
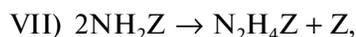
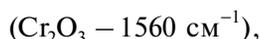
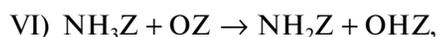
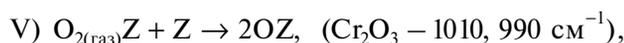
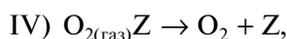
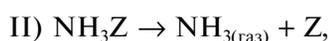
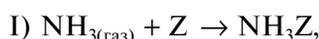
Низкотемпературное окисление аммиака

Низкотемпературное каталитическое окисление аммиака до азота – один из основных процессов снижения концентрации аммиака в отходящих газах промышленности. Промежуточные соединения в данной реакции были исследованы нами на оксидных катализаторах [15, 16, 19–21], а также на массивных металлах (Pt, Fe) [17]. При взаимодействии аммиака с катализаторами, характеризующимися Льюисовской кислотностью,

за счет переноса электронов на координационно ненасыщенные центры поверхности возникает химическая связь с катализатором. В результате появляется реагент, принципиально отличающийся по своему электронному строению от молекулы аммиака в газовой фазе. При взаимодействии этого реагента с адсорбированным кислородом образуются продукты реакции.

С помощью стационарных и нестационарных спектроскопических измерений методами ИК-спектроскопии пропускания и диффузного отражения [15, 16, 19–21] было показано, что промежуточными в этой реакции на льюисовских оксидах являются $\text{NH}_{3\text{адс}}$, $\text{N}_2\text{O}^{\delta-}$; $\text{N}_2\text{O}^{\delta-}$, $\text{NO}^{\delta+}$, $\text{NH}_{2\text{адс}}$.

Полагая, что все обнаруженные интермедиаты участвуют в реакции, можно предложить следующую схему для описания процесса низкотемпературного окисления аммиака на изученных оксидах металлов:



где Z – свободный центр поверхности оксида. В скобках указаны оксиды, на которых соответствующие поверхностные соединения наблюдали экспериментально.

На основе вышеприведенной схемы были проведены расчеты концентраций продуктов и заполнения поверхности промежуточными соединениями в зависимости от состава реакционной смеси в стационарных условиях [19]. В качестве опорных значений констант скорости использова-

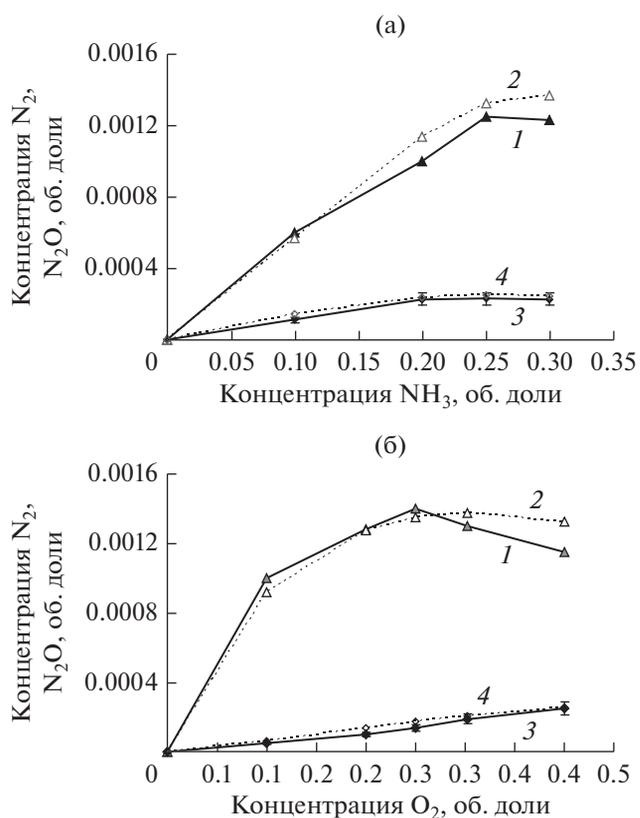


Рис. 4. Реакция низкотемпературного окисления аммиака на Fe_2O_3 . Зависимости экспериментальных (1, 3) и расчетных (2, 4) значений концентраций N_2 и N_2O при 240°C от концентрации аммиака в реакционной смеси при $C_{\text{O}_2} = 0.40$ об. д. (а) и от концентрации кислорода в реакционной смеси при $C_{\text{NH}_3} = 0.25$ об. д. (б).

ли оценки k_{12} , k_6 и k_{10} , полученные по данным нестационарных спектроскопических измерений.

Совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей с учетом сделанных в схеме допущений достаточно хорошее (рис. 4). Аналогичные результаты получены и в нестационарных опытах [19].

Совокупность этих фактов позволяет нам полагать, что механизмы реакции на изученных оксидах совпадают. Следует отметить, что исследованные оксиды характеризуются тем, что формы адсорбции аммиака и кислорода на них одинаковы. В связи с этим можно предположить, что на некотором множестве катализаторов механизм вышеуказанной реакции будет один и тот же, если исходные адсорбционные формы реагентов на них идентичны.

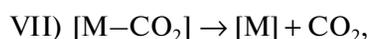
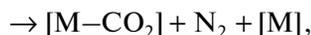
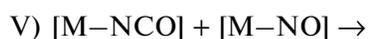
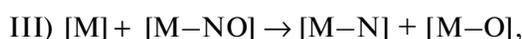
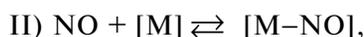
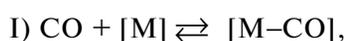
На оксидах с Бренстедовской кислотностью (MoO_3 , Cr_2O_3) при адсорбции аммиака в спектрах наблюдается поверхностный комплекс NH_4^+ . Спектрокинетические измерения показали, что этот комплекс является промежуточным в реак-

ции образования N_2O и N_2 . Другими словами, механизм окисления аммиака на этих образцах одинаков. Вместе с тем, он принципиально отличается от описанного выше для оксидов с выраженной Льюисовской кислотностью.

Еще один подтверждающий гипотезу пример – окисление аммиака на массивных металлах [17]. По данным эмиссионной ИК-спектроскопии *in situ* формой активации аммиака в указанном случае является поверхностный NH_2 -комплекс, а в продуктах реакции появляется оксид азота.

Взаимодействие CO с NO

Реакция CO с NO важна с точки зрения нейтрализации вредных выбросов бензиновых двигателей. Основные катализаторы – нанесенные металлы платиновой группы. В связи с этим изучен механизм процесса на Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, нанесенных на оксид алюминия. В условиях реакции на поверхности катализаторов CO образует карбонильный, а NO – нитрозильный комплексы. В качестве промежуточных идентифицированы также изоцианатный и карбонатный комплексы. Спектрокинетическое исследование [8, 22–26] при широком варьировании состава реакционной среды и температуры позволило установить, что изоцианатный комплекс является ключевым промежуточным комплексом в реакции образования азота. Комплекс NCO формируется при взаимодействии адсорбированного атома азота и молекулы CO, а разлагается в результате реакции с адсорбированной молекулой NO. С учетом этого предложен следующий механизм взаимодействия CO и NO:



На основе этого механизма получено удовлетворительное количественное описание зависимости скорости реакции и селективности от состава реакционной среды на всех испытанных катализаторах (с разным набором констант) [26]. Отметим, что исходное адсорбционное состояние реагентов в этом процессе для этих катализаторов одинаково, одинаков и механизм реакции.

Сравнительное исследование этой же реакции на массивной меднокобальтовой шпинели, меднокобальтовой шпинели и оксиде меди, нанесенных на оксид алюминия [27, 28], показало, что оксид углерода активируется в виде карбонильных комплексов, а оксид азота – в виде нитритных комплексов. Реакция между ними приводит к образованию N_2O и CO_2 . Другими словами, при изменении формы активации реагентов и механизм реакции стал другим.

Селективное каталитическое восстановление NO_x углеводородами в присутствии кислорода

Наиболее интересные данные получены при изучении процесса селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в присутствии кислорода (УВ-СКВ NO_x). Этой реакции в литературе уделяется большое внимание в связи с необходимостью нейтрализации вредных выбросов дизельных двигателей. Эффективнее всего УВ-СКВ NO_x протекает на оксидных катализаторах [29–32], видимо потому, что на них присутствие кислорода не препятствует активации NO_x (что характерно для нанесенных металлов), а, наоборот, способствует ей с образованием нитратных комплексов.

Спектрокинетическое исследование [33–51] позволило нам доказать, что на широком круге оксидных катализаторов – медь- и кобальтзамещенные цеолиты со структурой ZSM-5 [33–36, 47–50], диоксид циркония различных модификаций [37–43], столбчатые глины [44–46, 51] (наноразмерные частицы диоксида циркония фиксированы между алюмосиликатными слоями природных монтмориллонитовых глин, с нанесенными активными компонентами), никельхромоксидные, железохромоксидные, медьцинкалюминиевые катализаторы и другие – нитратные комплексы [35–42] представляют собой ключевые интермедиаты в этом процессе (схема 1, 2). Следующей стадией является взаимодействие NO_3^- с углеводородом с образованием нитроорганических комплексов [8, 43–46].

Интересно отметить, что строение нитроорганических комплексов определяется формой активации углеводорода. В частности, взаимодействие смеси пропилена и кислорода с поверхностью массивного ZrO_2 приводит к появлению только ацетатного комплекса. В итоге ацетатный и монодентатный нитратный комплексы образуют на поверхности комплекс, близкий по строению к структуре адсорбированного нитрометана (схема 1).

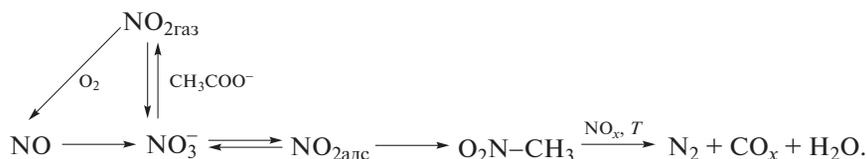


Схема 1.

На ZrO_2 в виде столбцов в составе столбчатой глины основной формой активации пропилена является изопророксидный комплекс. В этом случае изо-

пропороксидный и нитратный комплексы образуют комплекс, близкий по строению к структуре адсорбированного динитропропана (схема 2).

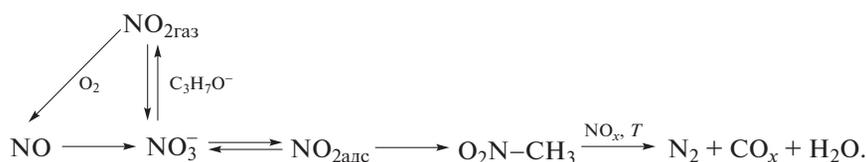


Схема 2.

Динитропропановый комплекс расходуется при взаимодействии с поверхностными NO_2 -комплексами, возникающими при разложении поверхностных нитратов.

Совокупность приведенных данных показывает, что исходное адсорбционное состояние реагентов определяет последовательность стадий УВ-СКВ NO_x : если NO при активации образует нитрат, а углеводород – ацетат, то реакция проходит через нитрометановый комплекс; если NO при активации образует нитрат, а углеводород – изопророксид, то реакция идет через нитропропановый комплекс. Это утверждение справедливо для всех изученных систем.

Каталитическое превращение метанола

Реакция каталитического превращения метана важна с точки зрения получения водорода для топливных элементов. Основная форма активации метанола на различных катализаторах – метоксигруппы. Механизм образования метоксигрупп зависит от свойств катализатора [52–57]. Эти комплексы могут формироваться при взаимодействии с основными или кислыми гидроксильными группами с разрывом связи $\text{O}-\text{H}$ или $\text{C}-\text{O}$ в молекуле спирта соответственно. В результате спектрокINETических исследований [52–57] выяснилось, что линейные метоксигруппы первого типа за счет реакции конденсации с формильным комплексом превращаются в метилформиат и, далее, в CO и H_2 . Метоксигруппы второго типа являются промежуточными в образовании диметилового эфира.

Другими словами, форма активации молекулы этанола при адсорбции определяет маршрут его дальнейшего превращения.

Теоретическое рассмотрение

Приведенные выше данные свидетельствуют, что главная функция катализатора заключается в превращении молекулы из газовой фазы (при адсорбции) в принципиально новый реагент, от природы которого зависит маршрут реакции.

Кроме того обнаружено, что на некотором множестве катализаторов механизм какой-либо реакции как последовательность превращения интермедиатов сохраняется, если исходные адсорбционные формы реагентов на нем одинаковы. Индивидуальные свойства катализаторов в этом множестве проявляются в определении соотношения скоростей стадий, и, следовательно, лимитирующей стадии.

Подтверждения этой гипотезы можно найти и в литературе. В частности, исследование механизма окисления пропилен в акролеин на оксидных катализаторах [58] показало, что если при адсорбции пропилен образует π -комплекс пропилен, то на катализаторе протекает процесс мягкого окисления пропилен до акролеина. Если же при адсорбции наблюдается σ -комплекс пропилен – осуществляется реакция глубокого окисления пропилен. Активация пропилен в виде изопророксида ведет к образованию ацетона.

Подтверждение однозначного соответствия механизма реакции адсорбционным формам реагентов можно получить и на примере реакции синтеза метанола. В соответствии с представлениями, развиваемыми в [59], синтез метанола протекает исключительно через CO_2 , но не через CO . То есть для образования метанола необходимо присутствие поверхностного комплекса, возникающего только при адсорбции CO_2 .

По-видимому, наличие компенсационного эффекта в катализе (пропорциональность энтропийного и энтальпийного слагаемых Гиббсовой энергии активации) [1] может быть объяснено только в том случае, если механизм реакции один и тот же на разных катализаторах, (т.е., если измерения относятся к одинаковой по природе стадии реакции на разных катализаторах).

В литературе описаны химические реакции, которые протекают лишь на одном катализаторе. Это синтез аммиака на железе, образование малеинового ангидрида на пирофосфате ванадила, окисление этилена на серебре и т.д. Эти примеры показывают, что нескольких механизмов одной реакции не бывает, как не бывает и большого количества форм активации реагентов, иначе были бы найдены и другие эффективные катализаторы этих реакций.

Под механизмом гетерогенно-каталитической реакции обычно понимают последовательность стадий, в каждой из которых образуются и распадаются промежуточные комплексы – интермедиа́ты [1]. С точки зрения квантовой механики для определения такой последовательности необходимо решить уравнение Шредингера для очень сложной многоэлектронной системы. Если система может быть описана в адиабатическом приближении, решение этого уравнения даст сложную многомерную потенциальную поверхность. В терминах поверхности потенциальной энергии (ППЭ) протекание каталитической реакции означает движение изображающей точки из одной потенциальной ямы (от одного интермедиа́та) в другую (к следующему интермедиа́ту) через соответствующий энергетический барьер [60].

На сложной многомерной потенциальной поверхности возможно бесконечно большое количество вариантов перехода системы из начального в конечное состояние. Естественно полагать, что реальный маршрут (движение изображающей точки по поверхности потенциальной энергии) характеризует некий принцип минимума. Наиболее подходящим для описания маршрута реакции является минимум действия [61, 62]. В соответствии с ним реализуется тот маршрут, для которого действие (интеграл от разности между кинетической и потенциальной энергией на этом пути по времени) минимально. Такой маршрут обладает дифференциальными свойствами: если действие минимально на всем маршруте, оно минимально и для каждого его малого участка. Другими словами, если на одном из катализаторов удалось найти последовательность стадий превращения реагентов в продукты (известны природа и свойства промежуточных комплексов), а на другом катализаторе этой реакции – такие же промежуточные комплексы, кроме одного неизвестного, то структура этого неизвестного интер-

медиа́та будет идентична структуре соответствующего интермедиа́та на первом катализаторе, т.е. “петля” на ППЭ невозможна. Наличие точек ветвления на ППЭ будет означать в таком случае, что в системе происходит еще одна реакция с образованием другого продукта, и мы тогда можем говорить о селективности процесса.

Однако применение принципа наименьшего действия по известным причинам [56] ограничено быстрыми реакциями. Кроме того, на основе этого принципа трудно связать протекание реального маршрута с конкретной структурой промежуточных комплексов. С другой стороны, еще в 1938 году Раис и Теллер [63] обосновали принцип наименьшего движения, который формулируется следующим образом: образование продуктов реакции происходит с наименьшим из возможных перемещением атомов и электронов.

На заданной потенциальной поверхности из множества возможных маршрутов выберем тот, который характеризуется минимальным перемещением ядер и электронов. Этот действительный маршрут реализуется через вполне определенную последовательность промежуточных комплексов. Другими словами, существует однозначное соответствие наименьшего перемещения ядер и электронов и набора промежуточных комплексов, через которые это перемещение реализуется. Перейдем к этой же реакции на другом катализаторе. Среди множества вероятных маршрутов, соединяющих начальное и конечное состояние системы, будет и тот, который определен в качестве действительного на первом катализаторе. Поскольку начальное и конечное состояние для реакции такое же, и существует однозначное соответствие наименьшего перемещения ядер и электронов и набора промежуточных комплексов, то минимуму движения будет соответствовать тот же набор промежуточных комплексов, что и на первом катализаторе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный в настоящей работе анализ свойств интермедиа́тов в разных реакциях позволяет полагать, что главная функция катализатора заключается в трансформации молекулы в газовой фазе (при адсорбции) в принципиально новый реагент, природа которого обуславливает маршрут реакции.

Кроме того, выясняется, что на некотором множестве катализаторов механизм изучаемой реакции как последовательность превращения интермедиа́тов сохраняется, если исходные адсорбционные формы реагентов на нем одинаковы. Индивидуальные свойства катализаторов в этом множестве проявляются в определении со-

отношения скоростей стадий, а, следовательно, и лимитирующей стадии.

На основе выдвинутой концепции можно предложить отличный от традиционного способ исследования механизма реакции. Он подразумевает изучение форм активации молекул реагентов и интермедиатов на разных катализаторах в одной и той же реакции. Если исходное (адсорбционное) состояние реагентов на них одинаково, то с учетом набора обнаруженных на этих катализаторах интермедиатов можно составить общую последовательность стадий, справедливую для каждого катализатора.

Такой подход, кроме информации о детальном механизме каталитического процесса, может выявить и более общие закономерности катализа именно потому, что исследование суммарного процесса основано на изучении отдельных элементарных стадий реакции. Ясно, что в этом случае при сравнении параметров одной и той же элементарной стадии каталитического процесса на катализаторах различной структуры и химического состава увеличится вероятность того, что обнаружится корреляция кинетических параметров элементарных поверхностных стадий реакции с физико-химическими свойствами катализаторов. Перспективность такого подхода показана на примере реакции низкотемпературного окисления аммиака [19].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы, грант № 18-03-006270-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. Москва: Химия. 1979. 352 с.
2. Finocchio E., Busca G., Lorenzelli V., Willey R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 3347.
3. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука. 1984. 241 с.
4. Крылов О.В., Матышак В.А. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 2. С. 177
5. Tamaru K. Dynamic Heterogeneous Catalysis. Acad. Press. London, New York, San Francisco. 1978. P. 96.
6. Матышак В.А. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 168.
7. Матышак В.А. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 870.
8. Matyshak V.A., Krylov O.V. // Catal. Today. 1995. V. 25. P. 1.
9. Larsen S., Aylor A.W., Bell A.T., Reimer A.A. Proc. US-Russia Workshop on Environmental Catal., Wilmington, Delaware. 1994. P. 21.
10. Исмаилов М.А., Ахвердиев Р.Б., Гаджи-Касумов В.С., Матышак В.А. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. С. 611.
11. Матышак В.А., Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. С. 422.
12. Sadykov V.A., Paukshtis E.A., Beloshapkin S.A., Ukharskii A.A., Pichev A.N., Lunin V.V., Matyshak V.A., Rozovskii A.Ya. // React. Kinet. Catal. Lett. 1999. V. 66. P. 297.
13. Будар М. // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 317.
14. Крылов О.В., Матышак В.А. // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 585.
15. Матышак В.А., Кадушин А.А., Буркхардт И.С., Шнабель К.-Х. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 334.
16. Сильченкова О.Н., Ухарский А.А., Матышак В.А. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. С. 766.
17. Матышак В.А., Лефлер Э., Шнабель К.-Х. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 28. С. 1389.
18. Крылов О.В., Матышак В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. Москва: Наука, 1996. 315 с.
19. Сильченкова О.Н., Корчак В.Н., Матышак В.А. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. С. 360.
20. Сильченкова О.Н., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. С. 583.
21. Матышак В.А., Сильченкова О.Н., Староверова И.Н., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. С. 736.
22. Матышак В.А., Слинко М.М., Газаров Р.А., Панчишный В.И., Кадушин А.А., Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 167.
23. Матышак В.А., Газаров Р.А., Панчишный В.И., Кадушин А.А. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 29. С. 1123.
24. Матышак В.А., Газаров Р.А., Панчишный В.И., Кадушин А.А. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 29. С. 1130.
25. Матышак В.А., Газаров Р.А., Панчишный В.И., Кадушин А.А. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 29. С. 1382.
26. Матышак В.А. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. С. 1168.
27. Матышак В.А., Исмаилов М.А., Ахвердиев Р.Б., Гаджи-Касумов В., Панчишный В.И. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 117.
28. Matyshak V.A., Panaiotov D., Sklyarov A.V., Vlasenko A.G., Mehandjiev D. // Appl. Catal. 1986. V. 24. P. 37.
29. Iwamoto M., Yahiro H., Shundo S., Yu-u Y., Mizuno N. // Shokubai. 1990. V. 32. P. 430.
30. Iwamoto M. / In: Proc. Meeting of Catal. Technol. For Removal of Nitrogen Monoxide, Tokyo. January 1990. P. 1.
31. Held W., Koenig A. GER Patent 3 642 018 to Volkswagen A.G. 1987.
32. Held W., Koenig A., Richter T., Puppe L. // SAE Paper 900496. 1990.
33. Садыков В.А., Лунин В.В., Матышак В.А., Паукштис Е.А., Розовский А.Я., Булгаков Н.Н., Росс Д.Р.Х. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. С. 412.

34. *Sadykov V.A., Baron S.L., Alikina G.M., Bunina R.V., Ivanova A.S., Veniaminov S.A., Matyshak V.A., Rozovskii A.Ya., Lunin V.V., Lunina E.V., Kharlanov A.N.* // Catal. Lett. 1996. V. 37. P. 157.
35. *Sadykov V.A., Bunina R.V., Alikina G.M., Ivanova A.S., Kochubei D.I., Novgorodov B.N., Paukshtis E.A., Fenelonov V.B., Zaikovsii V.I., Kuznetsova T.G., Beloshapkin S.A., Kolomiichuk V.N., Moroz E.M., Matyshak V.A., Konin G.A., Rozovskii A.Ya., Tret'yakov V.F., Burdeynaya T.N., Davydova M.N., Ross J.R.H., Breen J.P.* // J. Catal. 2001. V. 200. P. 131.
36. *Matyshak V.A., Il'ichev A.N., Ukharskii A.A., Korchak V.N.* // J. Catal. 1997. V. 171. P. 245.
37. *Matyshak V.A., Konin G.A., Il'ichev A.N.* // Top. Catal. 2001. V. 17. P. 193.
38. *Третьяков В.Ф., Матышак В.А., Бурдейная Т.Н., Загорчевная Ю.П.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. С. 915.
39. *Третьяков В.Ф., Матышак В.А., Бурдейная Т.Н., Загорчевная Ю.П.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. С. 921.
40. *Третьяков В.Ф., Закирова А.Г., Матышак В.А., Бурдейная Т.Н., Корчак В.Н., Глебов Л.С., Лунин В.В.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. С. 900.
41. *Бурдейная Т.Н., Матышак В.А., Третьяков В.Ф., Закирова А.Г., Корчак В.Н., Лунин В.В.* // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 91.
42. *Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Загорчевная Ю.П., Закирова А.Г., Бухтияров М.Н., Матышак В.А., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 559.
43. *Матышак В.А., Третьяков В.Ф., Чернышов К.А., Бурдейная Т.Н., Корчак В.Н., Садыков В.А.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. С. 610.
44. *Матышак В.А., Третьяков В.Ф., Чернышов К.А., Бурдейная Т.Н., Корчак В.Н., Садыков В.А.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. С. 770.
45. *Матышак В.А., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Чернышов К.А., Садыков В.А., Сильченкова О.Н., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 81.
46. *Matyshak V.A., Sadykov V.A., Chernyshov K.A., Ross J.* // Catal. Today. 2009. V. 145. P. 152.
47. *Matyshak V.A., Ukharskii A.A., Il'ichev A.N.* // Mendeleev Commun. 1995. V. 3. P. 118.
48. *Матышак В.А., Барон С.Л., Ухарский А.А., Ильичев А.Н., Садыков В.А., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. С. 585.
49. *Матышак В.А., Ухарский А.А., Ильичев А.Н., Садыков В.А., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. С. 116.
50. *Sadykov V.A., Paukshtis E.A., Beloshapkin S.A., Ukharskii A.A., Il'ichev A.N., Lunin V.V., Matyshak V.A., Rozovskii A.Ya.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1999. V. 66. P. 297.
51. *Sadykov V.A., Bunina R.V., Alikina G.M., Ivanova A.S., Kuznetsova T.G., Beloshapkin S.A., Matyshak V.A., Konin G.A., Rozovskii A.Ya., Tret'yakov V.F., Burdeynaya T.N., Davydova M.N., Ross J.R.H., Breen J.P.* // J. Catal. 2001. V. 200. P. 117.
52. *Матышак В.А., Березина Л.А., Сильченкова О.Н., Третьяков В.Ф., Лин Г.И., Розовский А.Я.* // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 120.
53. *Матышак В.А., Березина Л.А., Сильченкова О.Н., Третьяков В.Ф., Лин Г.И., Розовский А.Я.* // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 270.
54. *Березина Л.А., Матышак В.А., Корчак В.Н., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф., Лин Г.И., Розовский А.Я.* // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 806.
55. *Матышак В.А., Сильченкова О.Н., Исмаилов И.Т., Третьяков В.Ф.* // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 816.
56. *Матышак В.А., Сильченкова О.Н., Исмаилов И.Т., Третьяков В.Ф.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. С. 447.
57. *Матышак В.А., Сильченкова О.Н., Исмаилов И.Т., Третьяков В.Ф.* // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. С. 94.
58. *Марголис Л.Я.* Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах. Москва: Химия, 1977. 318 с.
59. *Розовский А.Я.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. С. 350.
60. *Кондратьев В.Н., Никитин В.В.* Кинетика и механизм газофазных реакций. Москва: Наука, 1977. 318 с.
61. *Feynman R.P., Hibbs A.R.* Quantum Mechanics and Path Integrals. McGraw-Hill, N. Y., 1965. 365 p.
62. *Feynman R.P., Leyton R.B., Sands R.B.* Lectures on Physics. Addison Wesley Publ. Co., Inc., Reading, MA. 1963–1965. V. 6. Ch. 19.
63. *Rice P.O., Teller E.J.* // J. Chem. Phys. 1938. V. 6. P. 489.