Предисловие

Настоящее учебное пособие написано на основе лекций по общему курсу физической химии (тема «Химическая кинетика и катализ») и нескольким спецкурсам, которые автор в течение многих лет читал для студентов и аспирантов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Настоятельная необходимость в учебном пособии, где были бы достаточно компактно изложены основы современной теории катализа, общие для гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа, уже давно назрела. Ведь классические университетские учебники по кинетике и катализу были изданы много десятилетий назад и не отражают современных представлений об этой очень важной области химии, а нерегулярно выходящие в свет книги по этой тематике имеют отчетливый справочно-монографический характер и лишь условно могут быть отнесены к учебной литературе, поскольку практически все они посвящены не общим фундаментальным проблемам современного катализа в целом, а частным, хотя и важным его разделам, таким как гетерогенный катализ, катализ металлокомплексами и т.п.

В мировой научной литературе совершенно четко обозначилась тенденция к выявлению и обобщению основных закономерностей протекания внешне весьма непохожих гомогенных, гетерогенных и ферментативных реакций. Следует заметить, что в этой тенденции находит отражение один из главных диалектических законов мироздания – развитие по спирали. Действительно, 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 за тем, как ускоряются химические реакции, можно считать зарождением науки о катализе. Однако в последующие

десятилетия эти разделы катализа развивались практически независимо друг от друга, образно говоря, не пересекаясь и взаимно не обогащаясь. Лишь в середине XX в. с развитием экспериментальных методов исследования и появлением принципиально новых приборов в этих каталитических процессах, которые уже, казалось, не могут быть объединены, начали обнаруживать больше сходства, чем различий.

Сейчас, в начале XXI в., благодаря появлению новых мощных 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 две части. В первой части рассматриваются наиболее общие фундаментальные закономерности, которым подчиняются все без исключения каталитические процессы. Во второй части, напротив, основное внимание уделяется специфическим особенностям наиболее распространенных каталитических систем – гомогенных, гетерогенных и ферментативных.

Предлагаемое учебное пособие не претендует на полноту изложения всех аспектов современной науки о катализе и только вводит читателя в интригующий мир каталитических явлений. Освоение материала не требует специальной теоретической подготовки, однако при этом предполагается, что читатель знаком с основами неорганической, органической и физической химии в объеме университетских программ по этим базовым дисциплинам.

Выражаю глубокую признательность своим коллегам, прежде всего О.М. Полтораку и Е.С. Чухрай, а также Б.М. Булычеву, Г.И. Емельяновой, М.В. Коробову, А.А. Кубасову, В.В. Лунину, Е.А. Пазюк, И.А. Успенской, В.Ф. Шевелькову, дискуссии с которыми по самым разнообразным аспектам каталитической науки в немалой степени помогли автору при подготовке этого пособия.

Б.В. Романовский

Часть 1
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ 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 вызывать соединение 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; наконец, 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 катализам. 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 «эманируется 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 Ш. 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, поверхность платины сначала окисляется кислородом, а затем восстанавливается водородом с образованием воды.

Идея де ла Рива 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 де ла Рива можно по праву считать основоположником современной химической теории катализа. Последовательными сторонниками химической теории катализа были выдающиеся химики Ю. Либих, В. Оствальд, Й. Брёнстед, 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. Второй пример 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 sapience*.

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. Однако хорошо осведомленный читатель вполне может возразить: ведь существуют же мультиплетная теория катализа, теория активных ансамблей, электронная теория катализа, которые были предложены в прошлом веке известными российскими и зарубежными учеными – А.А. Баландиным, Н.И. Кобозевым, К. Хауффе, Ф.Ф. Волькенштейном. Дело в том, что эти 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 по-

лучения фталевого ангидрида: 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».

Главная причина отсутствия общей теории катализа очевидна: она заключается в распространенности каталитических явлений и огромном многообразии каталитических процессов. Оба эти фактора препятствуют, по крайней мере сейчас, переходу научного знания о катализе от феноменологии к его физической сущности, т.е. от описания, КАК то или иное вещество ускоряет данную реакцию, к пониманию, ПОЧЕМУ оно это делает.

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».

Внимательный читатель сразу же заметит две особенности этого определения катализа. 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.

Вторая принципиально важная особенность приведенного выше определения катализа – его феноменологический характер. В самом деле, ведь это определение только описывает явление катализа, не указывая на физические причины, которые приводят к ускорению химических реакций. Такой подход далеко не случаен и характерен для всех известных определений катализа, которые можно найти в учебной и научной литературе.

Между тем приведенное выше определение катализа Бересковым замечательно еще и в том отношении, что оно в неявном виде содержит три общих физико-химических принципа современного катализа, которые и будут нами рассмотрены ниже.

1.4. Катализ и химическое равновесие

Первый фундаментальный принцип катализа был введен в 1885 г. Оствальдом, который дал следующее определение: «Катализаторы – это вещества, которые изменяют скорость реакции, не изменяя энергетических факторов реакции». Интересно заметить, что эта классическая оствальдовская формулировка почти через 100 (!) лет практически дословно была повторена в определении катализаторов и катализа, рекомендованном в 1981 г. терминологической комиссией Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC): «Катализатор – это вещество, увеличивающее скорость реакции, но не изменяющее суммарной стандартной энергии Гиббса реакции; явление называется катализом, а реакции – каталитическими».

Очень часто полагают, что это безусловно корректное утверждение вполне эквивалентно другому, более простому и вполне понятному любому химику определению: «Катализатор – это такое соединение, которое ускоряет химическую реакцию, но не влияет на химическое равновесие». Однако последняя часть этой формулировки требует некоторых уточнений, поскольку необходимо четко определить, что́ конкретно принимается за критерий равновесия в той или иной реакционной системе. Если в качестве такого критерия выбрано соотношение концентраций продуктов реакции и исходных веществ, то эксперимент показывает, что введение катализатора в равновесную смесь вполне может изменить это соотношение. Так, при гидролизе этилацетата в присутствии HCl соотношение концентраций продукта и реагента в состоянии равновесия изменяется почти в 1,5 раза при 40%-м увеличении концентрации соляной кислоты как катализатора.

Утверждение же о неизменности величины стандартной свободной энергии реакции ($\Delta_r G°$) при ее проведении как в отсутствие, так и в присутствии любого катализатора совершенно безупречно. Его легко понять, имея в виду неизменность химического состава катализатора до и после реакции (см. приведенное выше определение катализа).

Действительно, если записать стехиометрическое уравнение каталитической реакции в самом общем виде как

$$A + B + K = R + S + K$$

где A, B и R, S – реагенты и продукты, K – катализатор, то

$$\Delta_r G_K^\circ = \Delta_f G_R^\circ + \Delta_f G_S^\circ + \Delta_f G_K^\circ - \Delta_f G_A^\circ - \Delta_f G_B^\circ - \Delta_f G_K^\circ =$$
$$= \Delta_f G_R^\circ + \Delta_f G_S^\circ - \Delta_f G_A^\circ - \Delta_f G_B^\circ = \Delta_r G^\circ$$

т.е. величина стандартной свободной энергии реакции зависит от природы только реагентов и продуктов, но не катализатора.

Физическая причина наблюдаемого экспериментально изменения концентраций компонентов равновесной смеси при варьировании концентрации катализатора вполне очевидна, когда речь идет о неидеальных растворах. В таких системах, находящихся в состоянии равновесия, инвариантным параметром является соотношение активностей, а вовсе не концентраций. Поэтому при изменении, например, ионной силы раствора в результате добавления в систему новой порции катализатора изменяется и соотношение коэффициентов активности, а следовательно, и концентрации компонентов.

1.5. Промежуточные соединения в катализе

Второй фундаментальный принцип состоит в утверждении, что ключевым фактором каталитического ускорения является образование неустойчивых промежуточных соединений (интермедиатов) между исходными реагентами и катализатором. Образование интермедиатов наблюдается во всех без исключения каталитических процессах – гомогенных, гетерогенных и ферментативных – это универсальный механизм ускорения химических реакций. Конкретные типы промежуточных соединений в каталитических процессах более подробно рассмотрены ниже в соответствующих разделах. Здесь лишь отметим, что в настоящее время природа интермедиатов химических реакций, в том числе и каталитических, их

свойства и прежде всего реакционная способность составляют основное содержание экспериментальных и теоретических исследований в химической кинетике. Это обстоятельство в свое время было отмечено академиком Н.Н. Семеновым, который определил кинетику как «физику и химию интермедиатов».

Концепция образования промежуточных соединений в каталитических реакциях открывает путь к пониманию главного фактора катализа – снижения потенциального (энергетического) барьера. Это третий фундаментальный принцип катализа. Если иметь в виду, что эти промежуточные соединения образуются в результате химического взаимодействия исходных реагентов с катализатором, становится понятным физическое содержание очень образного высказывания Борескова: «Катализатор открывает новый реакционный путь» (превращения начальных веществ в конечные), существенно отличный от некаталитического маршрута. Это отличие состоит в том, что каталитический и некаталитический пути реализуются через разную последовательность элементарных стадий, одна из которых является лимитирующей и определяет скорость всего процесса в целом.

В свою очередь, основной фактор, от которого зависит скорость лимитирующей стадии, – это высота ее потенциального барьера. Поскольку в общем случае лимитирующая стадия на пути каталитическом не совпадает с таковой на пути некаталитическом, то наиболее корректно следующее утверждение: ускорение химической реакции в присутствии катализатора достигается благодаря более низкому энергетическому барьеру лимитирующей стадии, чем в случае реакции некаталитической.

1.6. Факторы каталитического ускорения реакций

Сначала рассмотрим два различных принципа классификации механизмов каталитических реакций, которые для всех химических реакций определяют как совокупность элементарных стадий.

В первом из них классификационным признаком является характер образующихся интермедиатов. Различают ионные реакции, когда промежуточные вещества представляют собой заряженные частицы, например карбениевые или карбониевые ионы в органических реакциях, катализируемых кислотами. Аналогичным образом определяются и окислительно-восстановительные реакции, когда хотя бы один из атомов в составе реагирующих частиц изменяет

[. . .]