

Развитие фундаментальных основ инициированного гетерогенного катализа*

А.Л. Максимов, В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991, Москва, Россия
E-mail: talyshinsky@list.ru

Резюме: На основе обобщения работ в области инициированного гетерогенного катализа развивается феноменология катализа с определением каталитической системы, включающей катализатор, инициатор и реакционную среду. Наличие инициатора в системе объясняет синергетические явления, основанные на одновременном ускорении достижения равновесия катализатором и совершения работы каталитической системой в целом. Проанализирован механизм функционального действия пероксида водорода, используемого в качестве инициатора каталитического превращения низших спиртов.

Ключевые слова: каталитическая система, катализатор, инициатор, реакционная среда, пероксид водорода, механизм.

Для цитирования: Максимов А.Л., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. Развитие фундаментальных основ инициированного гетерогенного катализа // НефтеГазоХимия. 2018. № 4. С. 34–38. DOI:10.24411/2310-8266-2018-10407.

DEVELOPMENT OF THE FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF INITIATED HETEROGENEOUS CATALYSIS

Anton L. Maksimov, Valentin F. Tretyakov, Rashid M. Talyshinsky

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia
E-mail: talyshinsky@list.ru

Abstract: On the basis of generalization of works in the field of the initiated heterogeneous catalysis the phenomenology of catalysis with definition of the catalytic system including the catalyst, the initiator and the reaction medium develops. The presence of the initiator in the system explains the synergetic phenomena based on the simultaneous acceleration of achieving equilibrium by the catalyst and performing the work of the catalytic system as a whole. The mechanism of the functional action of hydrogen peroxide used as the initiator of the catalytic conversion of lower alcohols is analyzed.

Keywords: catalytic system, catalyst, initiator, reaction medium, hydrogen peroxide, mechanism.

For citation: Maksimov A.L., Tretyakov V.F., Talyshinsky R.M. DEVELOPMENT OF THE FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF INITIATED HETEROGENEOUS CATALYSIS. Oil & Gas Chemistry. 2018, no. 4, pp. 34–38. DOI:10.24411/2310-8266-2018-10407.

Как известно, идеальным катализатором является химическое соединение или простое вещество, ускоряющее одну из термодинамически возможных реакций и не участвующее в стехиометрическом уравнении этой реакции. Ускорение реакции происходит в результате образования промежуточных соединений и появления нового, более выгодного механизма с участием или без участия инициатора катализа. Катализатор по определению не сдвигает равновесия и не совершает работы.

Циклический характер каталитического процесса можно наглядно представить в виде графа, в вершинах (KZ и Z) которого будут находиться промежуточные вещества и катализатор, а линии, связывающие вершины (ребра 1 и 2), будут содержать стадии механизма (рис. 1):

В зависимости от условий осуществления каталитические процессы бывают гомогенными (реакция протекает в объеме раствора или в объеме газовой фазы) и гетеро-

генными (реакция идет на поверхности твердого тела). Если реакционная среда находится в одном агрегатном состоянии или в однородной фазе, то процесс называют гомофазным, если газ барботирует через жидкость или жидкость представляет собой коллоид, то процесс – гетерофазный.

При наличии двух фаз (жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело) используют также катализаторы – переносчики реагентов из одной фазы в другую (межфазный катализ) (рис. 2).

При этом катализаторы межфазного переноса не только выполняют транспортную функцию, но и существенно влияют на реакционную способность переносимой частицы [1].

Основными требованиями, предъявляемыми к промышленным катализаторам, являются следующие:

- 1) активность катализатора;
- 2) селективность действия катализатора;
- 3) динамическая стабильность работы катализатора и время его эксплуатации.

Иницирование каталитического действия и индуцирование реакций с помощью их кинетического сопря-

Рис. 1

Граф механизма каталитической реакции

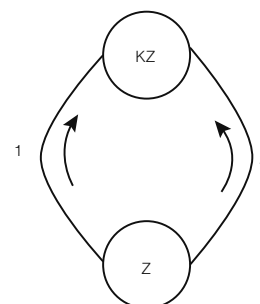
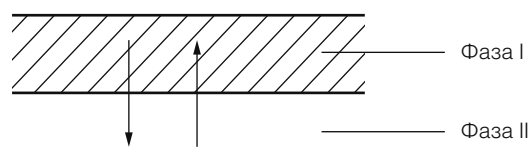
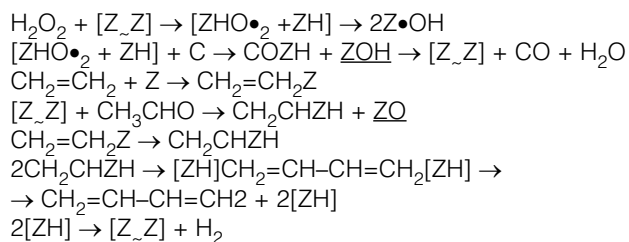


Рис. 2

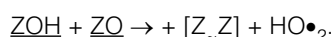
Катализ межфазного переноса (межфазный катализ)



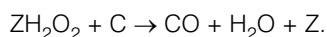
* Работа выполнена в рамках Госзадания ИХХС РАН.



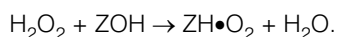
Дополнительное количество мобильных пероксидных радикалов, блокирующих образование кокса, высвобождается при резонансе колебаний поверхностных центров, на которых мигрируют гидроксильные группы и атомарный кислород:



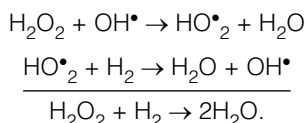
При введении в систему пероксида водорода происходит его взаимодействие с гидроксильрованной поверхностью катализатора с образованием мобильных поверхностных радикалов, блокирующих накопление кокса:



Предположительно, инициирование реакции обеспечивается образующимся поверхностным радикалом $\text{ZH}\cdot\text{O}_2$:



При этом частично развитие радикально-цепного процесса происходит на поверхности катализатора и частично – в объеме реакционного пространства:



В инициировании реакции в общем случае участвуют две активированные частицы, мигрирующие в гомогенно-гетерогенном цепном процессе между поверхностью катализатора и реакционным объемом – $\text{OH}\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$. При этом обеспечиваются одновременно химическое сопряжение и саморегенерирующие свойства поверхности контакта [13].

Приведенный механизм позволяет объяснить реализацию затрудненной в термодинамическом отношении реакции с участием цинка в механизме С.В. Лебедева (взаимодействие этилена с ацетальдегидом [12]), вклад которого усиливается при инициировании пероксидом водорода и который осуществляется параллельно с механизмом Горина [14].

Наличие инициатора в каталитической системе обеспечивает резкое возрастание свободных или связанных с поверхностью активных радикалов [11, 15], резко повышая число активных взаимодействий в медленных стадиях и оказывая, таким образом, влияние на кинетику сложных химических реакций в целом [16].

При рассмотрении влияния энергетического поля реакционной среды при взаимодействии с катализатором можно увязать синхронные колебания молекул реагирующих веществ с активными центрами катализа. В работе [17] указывается на возможность корреляции активности с частотой волн колебаний в спектрах.

В частности, 1,3-бутадиен с выходом 25% получается на катализаторе С.В. Лебедева, спектр которого содержит близкие по интенсивности частоты 937 см^{-1} , при которых в молекуле этилового спирта проходит дегидратация, и частоту 1053 см^{-1} , приводящую к дегидрированию спирта.

Отсутствие ярко выраженного максимума интенсивности излучения определенной частоты и наличие в спектре ин-

тенсивных частот, приводящих к образованию побочных продуктов, является основанием для снижения селективности образования бутадиена-1,3 с выходом 25%.

В то же время в спектре другого образца катализатора имеется интенсивная область излучения электромагнитных волн частотного диапазона $1160\text{--}1087\text{ см}^{-1}$, активирующая дегидрирование этанола. Отсутствие в спектре частоты 963 см^{-1} , приводящей к дегидратации, обуславливает невысокий выход 20% [18].

Таким образом, при подборе и синтезе катализаторов следует обращать внимание на спектральные характеристики образцов, с одной стороны, и на возможность инициирования реакции с помощью СВЧ или пероксида водорода, с другой.

При комплексном исследовании рассматриваемой проблемы необходимо изучить глубокий механизм каталитических реакций с привлечением имеющегося арсенала квантовой химии. Сюда относятся расчеты электронной структуры молекул, их реакционной способности, потенциальных поверхностей реакции.

Взаимодействие реакционной среды и инициатора с поверхностью катализатора усложняет задачу, требуя привлечения аппарата теории энергетической зонной структуры, теории поверхностных состояний и т.д. На решение этой же задачи нацелены и широко развиваемые теперь методы корреляции кинетических и термодинамических параметров.

К гетерогенно-каталитическим реакциям с учетом их некоторых особенностей уже применяют с определенным успехом уравнения линейных соотношений типа Бренстеда, Гаммета–Тафта, Воеводского–Семенова и аналогичные [19].

С этой же целью приемлем расширенный метод Хюккеля вследствие его простоты, большей надежности параметров и универсальности, а также возможности учета влияния стерических эффектов.

В сочетании с исследованием спектральных характеристик катализатора и реакционной среды можно ожидать, что такой комплексный подход в ближайшем будущем позволит представить ориентировочную картину потенциальных энергетических профилей рассматриваемых систем и прогнозировать эффективность действия каталитической системы в целом.

Взаимное влияние каталитического и инициирующего действия отмечалось во многих работах. Можно сказать, что действие поверхности сводится к инициированию или обрыву радикалов или ионов, которые диффундируют в гомогенную фазу, газ или жидкость, где протекает цепная реакция. А инициаторы, генерирующие мобильные частицы на поверхности катализатора, модифицируют его поверхность и ускоряют медленные стадии гетерогенно-каталитического процесса. Такая диалектика, по-видимому, и является причиной проявления синергизма при комбинации катализатора с инициатором цепных превращений.

Участие каталитических систем в цепных реакциях представляет собой одну из сложнейших форм химического инициирования, которое состоит из двух основных стадий образования свободного радикала (с участием растворимых соединений металлов переменной валентности – при гомогенном катализе или с участием поверхности адсорбента – при гетерогенном катализе) и регенерации катализатора [20].

При изучении цепной реакции в присутствии гетерогенной каталитической системы возникают следующие вопросы:

- инициирует ли сам катализатор цепи или инициатор, модифицируя катализатор, развивает цепи?

- обрываются цепи на поверхности катализатора или в объеме?

Эти вопросы можно выяснить, применив гомогенное иницирование, скорость которого (относительная или абсолютная) известна.

Во многих цепных реакциях возникающие мобильные цепные центры могут гибнуть при реакции со стенками реакционного сосуда или образовываться в некоторых гетерогенных реакциях на стенках. Если осуществляется только одна из этих реакций, то изменение отношения поверхности сосуда к его объему должно привести к изменению скорости реакции. Если скорость возрастает с увеличением поверхности, то, вероятно, цепи зарождаются на стенках. Если же скорость уменьшается с ростом поверхности, то цепные центры гибнут на стенках. Когда изменение поверхности не оказывает влияния на скорость, тогда либо стенки не активны ни в реакции иницирования, ни в реакции обрыва, либо они активны в обеих реакциях. Различие становится возможным, если найти для данной реакции гомогенный катализатор, инициатор или ингибитор. Добавление такого катализатора или инициатора в количествах, достаточно больших для того, чтобы доминировала реакция иницирования, позволит исследовать влияние поверхности на стадии обрыва. При концентрациях инициатора, приближающихся к стехиометрическим значениям реагентов реакционной среды, инициатор каталитической системы вырождается

в индуктор, при этом могут протекать сопряженные химические реакции [21].

Идеологическим источником теории каталитического резонанса, вызванного инициаторами или индукторами сопряжения химических реакций, является теория цепных реакций Н.Н. Семенова и А.Е. Шилова [15, 19]. Позднее эта теория развивается В.В. Воеводским для гетерогенно-каталитической поверхности и экспериментально обосновывается Т.М. Нагиевым [22].

При низких температурах, когда доминирует бренстедовская кислотность, управлять изомеризирующей способностью становится легче. Особенно этот научный тезис важен для межклассовой изомеризации, например, ДМЭ в этанол, этиленоксида в ацетальдегид и т. п. Опять же здесь может себя проявить широко известный пероксид водорода, но уже не как агент мобильных гидроксильных и оксидных радикалов, а как генератор бренстедовской кислотности. Помимо пероксида водорода для повышения бренстедовской кислотности вводят фосфор, бор и т. д. Другим инициатором, заменителем пероксида водорода, может быть диметилпероксид, образующийся под влиянием пероксида водорода или небольших количеств кислорода при облучении ультрафиолетом диметилового эфира. На сегодняшний день практически ничего не известно об активации кислорода из триплетного состояния в синглетное в ходе резонансного гетерогенного катализа, что может иметь важнейшее значение для управления сложными многомаршрутными реакциями в нефтехимии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988–1994. Т. 1–4.
2. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. Кинетика и динамика гетерогенных каталитических нефтехимических процессов. М.: МИТХТ, 2012. 190 с.
3. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М. и др. Иницированное превращение этанола в дивинил по реакции Лебедева // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 195–206.
4. Ezinkwo G.O., Tretyakov V.F., Talyshinsky R.M. et al. Creation of a continuous process for bio-ethanol to butadiene conversion via the use of a process initiator. *Catalysis Communications*. 2013. P. 207–212.
5. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М., Третьяков К.В. Каталитическое дегидрирование метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 1. С. 35–40.
6. Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Талышинский Р.М. и др. Квантово-химический и термодинамический анализ энергетических характеристик основных реакций и инициатора пероксида водорода в процессе превращения этанола в дивинил на ZnO/Al₂O₃-катализаторе // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 1–9.
7. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М. и др. Термодинамический и кинетический анализ селективности реакции получения дивинила по С.В. Лебедеву // Промышленное производство и использование эластомеров. 2012. № 4. С. 35–38.
8. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Третьяков К.В. и др. Роль пероксида водорода в реакциях органического и нефтехимического синтеза // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо. 2012. № 9 (69). С. 16–27.
9. Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Талышинский Р.М., Гюльмалиев Э.А. О динамическом компенсационном эффекте в катализе // Нефтегазохимия. 2016. № 1. С. 34–37.
10. Боресков Г.К. Катализ. Избр. тр. – Новосибирск: Наука, 2004. 536 с.
11. Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В. Новая теория химических связей и химической кинетики. Л.: МП «АСТА», 1991. 88 с.
12. Лебедев С.В. Жизнь и труды. Л.: ОНТИ. 1938. 878 с.
13. Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Талышинский Р.М., Французова Н.А. Изучение сопряженного каталитического дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии пероксида водорода // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. С. 60–70.
14. Niiyama H., Morii S., Echigoya E. Butadiene Formation from Ethanol over Silica* Magnesia Catalysts // *Bull. Chem. Soc. of Japan*. 1972. V. 45. P. 655–659.
15. Семенов Н.Н. Цепные реакции. М.: Госхимтехиздат, 1934. 562 с.
16. Темкин О.Н. Проблемы кинетики сложных реакций // Рос. Хим. Журн., 2000. Т. 44. № 4. С. 58 – 65.
17. Козловцев В.А., Навроцкий В.А., Тростянская М.В. и др. Катализ как явление обмена энергией между катализатором и реагентами // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2011. Т. 1. С. 242.
18. Климова И.Ю. Принципы выбора гетерогенно-каталитических систем для органического синтеза: Дис. канд. хим. наук: 05.17.04. Волгоград, 2012. 114 с.
19. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969. 413 с.
20. Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. В мире катализа. М.: Наука, 1977. 107 с.
21. Нагиев Т.М. Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии. Баку: ЭЛМ, 2001. 403 с.
22. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. 216 с.

REFERENCES

1. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical encyclopedia]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1988 – 1994.
2. Tretyakov V.F., Talyshinskiy R.M. *Kinetika i dinamika geterogennykh kataliticheskikh neftekhimicheskikh protsessov* [Kinetics and dynamics of heterogeneous catalytic petrochemical processes]. Moscow, MITKHT Publ., 2012. 190 p.
3. Tretyakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M., Maksimov A.L., Khadzhiev S.N. Initiated transformation of ethanol into divinyl by the reaction of Lebedev. *Neftekhimiya*, 2014, vol. 54, no. 3, P. 195–206 (In Russian).
4. G.O. Ezinkwo, V.F. Tretyakov, R.M. Talyshinskiy, A.M. Ilolov, T.A. Mutombo Creation of a continuous process for bioethanol to butadiene conversion via the use of a process initiator. *Catalysis Communications*, 2013, pp. 207–212.
5. Tretyakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M., Tretyakov K.V. Catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde in the presence of hydrogen

- peroxide. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2010, no. 1, pp. 35–40 (In Russian).
6. Tret'yakov V.F., Ilolov A.M., Talyshinskiy R.M. Quantum-chemical and thermodynamic analysis of the energy characteristics of the main reactions and the hydrogen peroxide initiator in the process of converting ethanol to divinyl on a $\text{ZnO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Neftekhimiya*, 2017, vol. 57, no. 4, pp. 1–9 (In Russian).
 7. Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M. Thermodynamic and kinetic analysis of the selectivity of the reaction of obtaining divinyl by S.V. Lebedev. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*, 2012, no. 4, pp. 35–38 (In Russian).
 8. Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Tret'yakov K.V. The role of hydrogen peroxide in organic and petrochemical synthesis reactions. *Avtogazozapravochnyy kompleks + al'ternativnoye toplivo*, 2012, no. 9. (69), pp. 16–27 (In Russian).
 9. Tret'yakov V.F., Ilolov A.M., Talyshinskiy R.M., Gyl'maliyev E.A. On the dynamic compensation effect in catalysis. *NefteGazokhimiya*, 2016, no. 1, pp. 34–37 (In Russian).
 10. Borekov G.K. *Kataliz. Izbr. Trudy* [Catalysis selected works]. Novosibirsk, Nauka Publ., 2004. 536 p.
 11. Gankin V.YU., Gankin YU.V. *Novaya teoriya khimicheskikh svyazey i khimicheskoy kinetiki* [New theory of chemical bonds and chemical kinetics]. Leningrad, MP ASTA Publ., 1991. 88 p.
 12. Lebedev S.V. *Zhizn' i trudy* [Life and works]. Leningrad, ONTI Publ., 1938. 878 p.
 13. Tret'yakov V. F., Ilolov A.M., Talyshinskiy R.M., Study of conjugated catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde in the presence of hydrogen peroxide. *Vestnik MITKHT*, 2009, vol. 4, pp. 60–70 (In Russian).
 14. Niiyama H., Morii S., Echigoya E. Butadiene formation from ethanol over silica* magnesia catalysts. *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 1972, vol. 45, pp. 655–659.
 15. Semenov N.N. *Tsepnnyye reaktsii* [Chain reactions]. Moscow, Goskhimtekhnizdat Publ., 1934. 562 p.
 16. Temkin O.N. Problems of kinetics of complex reactions. *Ross. khimicheskii zhurnal*, 2000, vol. 44, no. 4, pp. 58 – 65 (In Russian).
 17. Kozlovtssev V.A., Navrotsky V.A., Trostyanskaya M.V. Kataliz kak yavleniye obmena energiyey mezhdu katalizatorom i reagentami [Catalysis as a phenomenon of energy exchange between a catalyst and reagents]. *Trudy XIX Mendeleyevskogo s'yezda po obshchey i prikladnoy khimii* [Proc. of XIX Mendelev Congress on General and Applied Chemistry], 2011, p. 242.
 18. Klimova I.YU. *Printsipy vybora geterogenno-kataliticheskikh sistem dlya organicheskogo sinteza*. Diss. kand. khim. nauk [Principles of choice of heterogeneous catalytic systems for organic synthesis. Cand. chem. sci. diss.]. Volgograd, 2012. 114 p.
 19. Vovodskiy V.V. *Fizika i khimiya elementarnykh khimicheskikh protsessov* [Physics and chemistry of elementary chemical processes]. Mos-cow, Nauka Publ., 1969. 413 p.
 20. Afanas'yev V.A., Zaikov G.Ye. *V mire kataliza* [In the world of catalysis]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 107 p.
 21. Nagiyev T.M. *Vzaimodeystviye sinkhronnykh reaktsiy v khimii i biologii* [The interaction of synchronous reactions in chemistry and biology]. Baku, ELM Publ., 2001. 403 p.
 22. Nagiyev T.M. *Khimicheskoye sopryazheniye* [Chemical coupling]. Moscow, Nauka Publ., 1989. 216 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., директор, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Третьяков Валентин Филиппович, д.х.н., проф., г.н.с., Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Талышинский Рашид Мусаевич, д.х.н., в.н.с., Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Anton L. Maksimov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Director, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences.

Valentin F. Tret'yakov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Chief Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences.

Rashid M. Talyshinsky, Dr. Sci. (Chem.), Leading researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences.

