

Лекция 20.  
Теории гетерогенного катализа.

**Возможные теории катализа.**

*Мультиплетная теория Баландина.*

- а) Катализатор должен подходить для реакции геометрически;  
 б) Катализатор должен подходить для реакции энергетически.

*Геометрическое соответствие.*

Пример геометрического соответствия катализатора и катализируемой реакции:  
 циклогексан превращается в бензол на платине

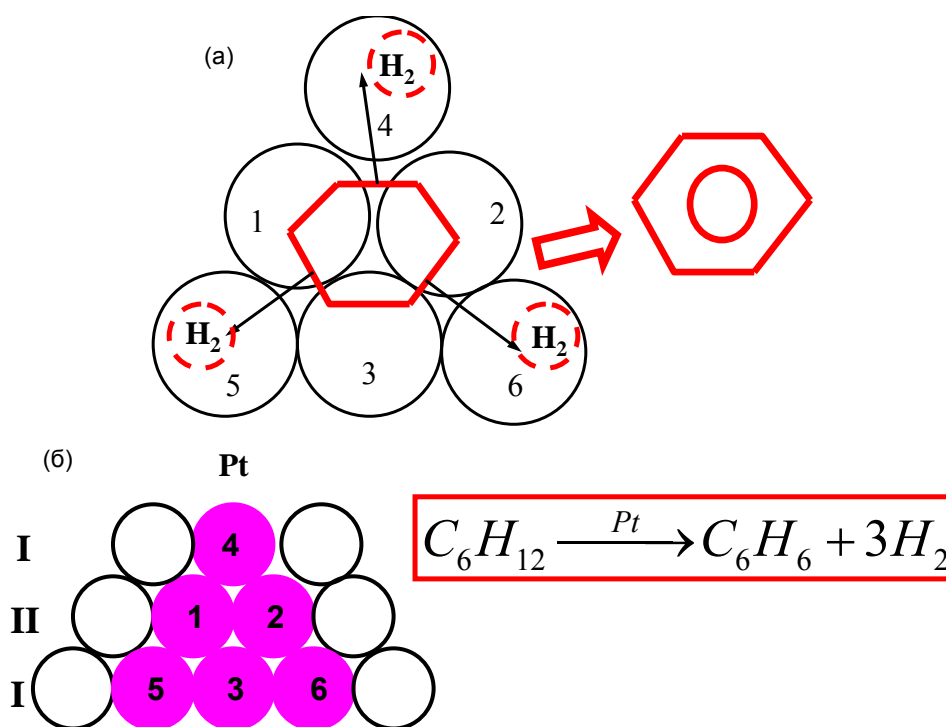


Рис.1. Каталитическая реакция превращения циклогексана в бензол на платиновом катализаторе; а) расположение молекулы циклогексана на атомах платины; б) плотная упаковка атомов платины.

Атомы 1,2,3 «держат» молекулу циклогексана, в то время, как атомы 4,5,6 «оттягивают» на себя атомы водорода. В каталитическом процессе участвует мультиплет из шести атомов катализатора (секстет!). Хорошим катализатором реакции (1) будут металлы, у которых в плотной упаковке именно такой, как на рисунке 1(б) мотив расположения атомов. Таковы кристаллические решетки Ni, Pt, Rh и Pb. По-другому выглядят решетки Mo и Ba. Там мотив расположения атомов – иной (см. рис.2а).

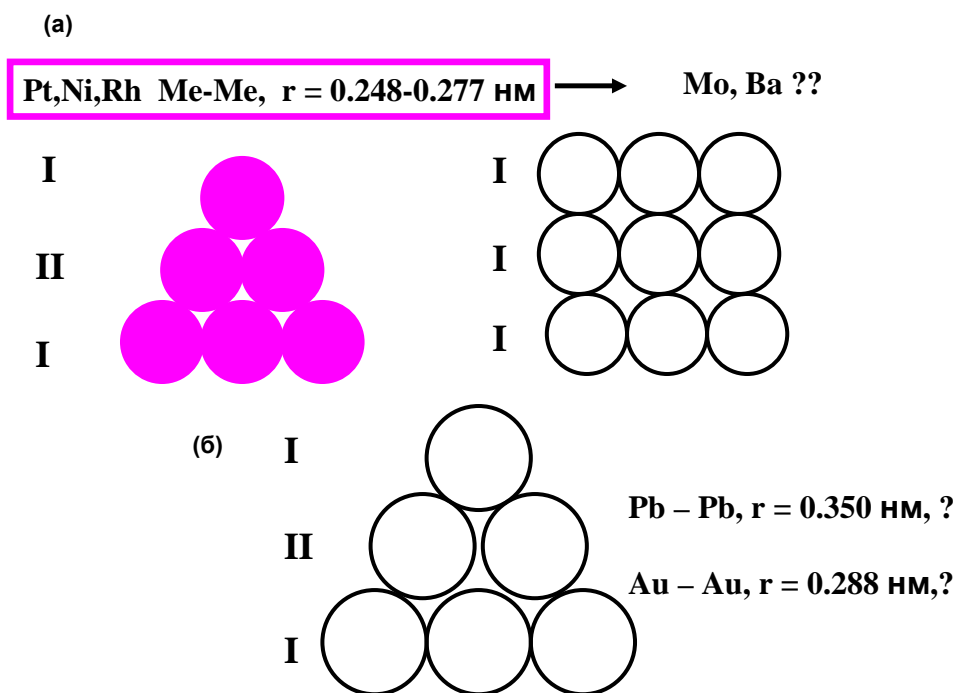


Рис.2. Соблюдение и не соблюдение условий геометрического соответствия для реакции (1); а) слева – правильный мотив упаковки (Pt,Ni,Rh), эффективные катализаторы, справа неправильный мотив упаковки (Mo,Ba), неэффективные катализаторы; межатомные расстояния в обоих случаях одинаковы; б) правильный мотив упаковки, слишком большие межатомные расстояния (Au,Pb), неэффективные катализаторы.

Следовательно, металлы **Mo** и **Ba** будут плохими катализаторами реакции (1). Вторым фактором - межатомные расстояния. Они должны коррелировать с длиной связи в циклогексане. По-видимому, нужное межатомное расстояние в решетке металла

$$r = 0.248 - 0.277 \text{ нм}$$

В циклогексане и бензоле, соответственно,

$$r(\text{C-C}) = 0.154 \text{ и } 0.142 \text{ нм}$$

В решетке **Pb** и **Au** правильный мотив упаковки, а межатомные расстояния – слишком большие, соответственно

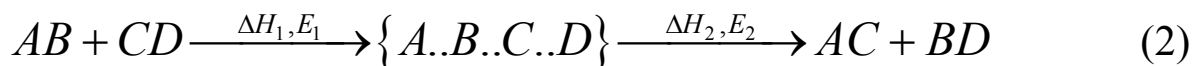
$$r = 0.350 \text{ и } 0.288 \text{ нм}$$

В результате золото и свинец не катализируют реакцию (1).

Однако, успешный катализ реакции (1) идет и на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В этом случае, по Баландину, катализ идет на “дублете”, т.е. всего на двух атомах поверхности катализатора. Молекула адсорбируется перпендикулярно поверхности и т.д.

*Энергетическое соответствие.*

Каталитический процесс описывался схемой



Соединение  $\{A..B..C..D\}$  на поверхности катализатора названо Баландиным «мультиплетным комплексом».

Энергетическое соответствие между катализатором и катализируемой реакцией состоит в том, что энтальпия адсорбции реагентов на поверхности равна половине энтальпии реакции (см. рис. 3):

$$\frac{\Delta H^0_p}{2} = \Delta H_1 = \Delta H_2 \quad (3)$$

Энтальпия превращения реагентов в продукты каким-то образом распределяется между  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ .

При этом Баландин предполагал, что энергия активации реакции линейно зависит от ее энтальпии (линейное корреляционное соотношение, см. лекцию 18). Это означает, что сумма энергий активации первой и второй стадии есть для данной реакции величина постоянная. Равенство энтальпии первой и второй стадий обеспечит равенство энергий активации:

$$\begin{aligned} E_1 + E_2 &\approx \text{const}, \Delta H_r \\ E_1 &\approx E_2, \quad \Delta H_1 = \Delta H_2 \end{aligned} \quad (4)$$

Этот вариант должен обеспечить максимальную скорость реакции. В других случаях у одной из стадий энергия активации будет выше, и общая скорость реакции будет лимитироваться скоростью этой более медленной стадии.

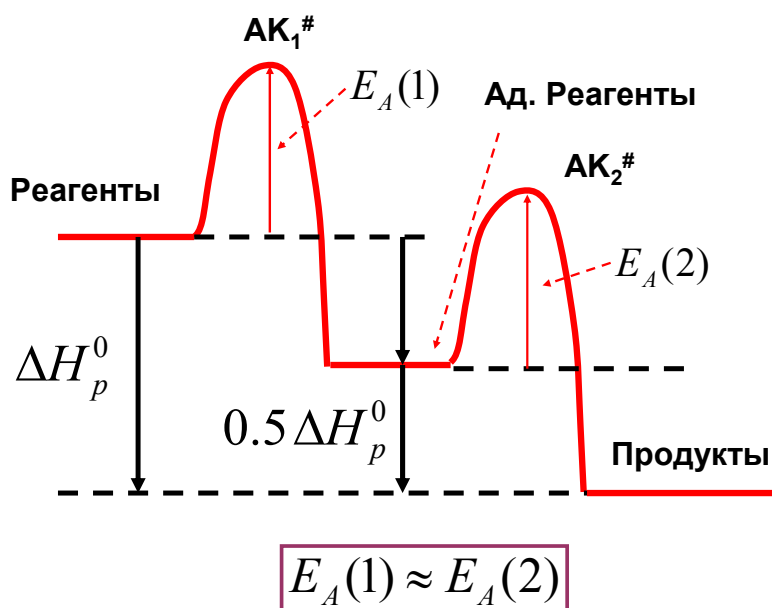


Рис.3. Энергетическое соответствие катализатора катализируемой реакции (по Баландину). Ад. реагенты – это мультиплетный комплекс.

#### Модель активных ансамблей Кобозева.

Н.И. Кобозев предположил, что в катализе активны группы атомов на поверхности, “активные ансамбли”. Эта идея должна работать для катализатора, который наносится на твердую поверхность, подложку. Сама подложка не является катализатором для данной реакции. Количество нанесенного катализатора – небольшое, составляет приблизительно  $10^{-2} - 10^{-4}$  от монослоя.

Пусть нанесенный катализатор может мигрировать по поверхности, но только внутри определенной зоны. Размер зоны определяется дефектами на поверхности подложки. Количество зон на поверхности равно

$$z_0 = S/\Delta \quad (5)$$

$S$  – площадь поверхности,  $\Delta$ - площадь зоны.

Среднее количество атомов в зоне:

$$v = N/z_0, \quad (6)$$

Какова вероятность попадания ровно двух атомов (ансамбля из двух атомов) в одну зону?

$$W_2 = \left(\frac{1}{z_0}\right)^2 \left(\frac{z_0 - 1}{z_0}\right)^{N-2} \times \frac{N!}{(N-2)!2!} \quad (7)$$

Первый сомножитель в правой части – вероятность попадания двух частиц в одну зону, второй – вероятность попадания остальных частиц во все зоны, кроме той, где находятся две частицы, третий сомножитель учитывает, что две выбранные частицы могут быть любыми двумя из  $N$ .

Вероятность попадания в одну зону ансамбля из  $n$  молекул:

$$W_n = \left(\frac{1}{z_0}\right)^n \left(\frac{z_0 - 1}{z_0}\right)^{N-n} \times \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (8)$$

Если

$$n \ll N$$

$$W_n \approx \left(\frac{N}{z_0}\right)^n \times \frac{e^{-\frac{N}{z_0}}}{n!} \quad (9)$$

Выражение (9) имеет максимум по  $N$

$$\frac{dW_n}{dN} = n \times \left(\frac{N}{z_0}\right)^{n-1} \left(\frac{1}{z_0}\right) \times e^{-\frac{N}{z_0}} \times \frac{1}{n!} - \left(\frac{N}{z_0}\right)^n \left(\frac{1}{z_0}\right) \times e^{-\frac{N}{z_0}} \times \frac{1}{n!} = 0 \quad (10)$$

$$n - \frac{N_{A,\max}}{z_0} = 0, \quad nz_0 = N_{A,\max}$$

Таким образом, ансамбли из  $n$  атомов с наибольшей вероятностью будут получаться при  $N_{A,\max} = nz_0$ .

Наблюдая за эффективностью катализа при различных  $N$ , можно догадаться, сколько атомов в активном ансамбле. В самом деле, вероятность получить ансамбль из  $n$  частиц хотя бы в одной из зон равна  $W_n$ . Общее количество ансамблей в системе равно количеству зон  $Z_0$ . Следовательно, всего ансамблей с  $n$  частицами будет:

$$W_n * z_0 \quad (11)$$

Если каталитическая активность одного ансамбля -  $\Gamma_n$ , то суммарная активность всех ансамблей, состоящих из  $N$  частиц, будет:

$$A_n = W_n * z_0 r_n \quad (12)$$

а удельная активность (т.е. активность в расчете на одну частицу нанесенного катализатора):

$$a_n = \frac{W_n z_0 r_n}{N}$$

$A_n$  имеет максимум при

$$n = (N_{A,\max} / z_0)$$

Условие максимума  $a_n$

$$\frac{W_n}{N} = \left(\frac{N}{z_0}\right)^{n-1} \left(\frac{1}{z_0}\right) \frac{e^{-\frac{N}{z_0}}}{n!}; \quad (13)$$

$$\frac{d\left(\frac{W_n}{N}\right)}{dN} = (n-1) \left(\frac{N}{z_0}\right)^{n-2} \left(\frac{1}{z_0}\right) \frac{e^{-\frac{N}{z_0}}}{n!} - \left(\frac{N}{z_0}\right)^{n-1} \left(\frac{1}{z_0}\right) \frac{e^{-\frac{N}{z_0}}}{n!} = 0$$

Проводим нужные сокращения, получаем:

$$n-1 - \left(\frac{N}{z_0}\right) = 0, \quad n-1 = \left(\frac{N_{a,\max}}{z_0}\right) \quad (14)$$

Если активные ансамбли не существуют, то активность катализатора  $A_n$  должна расти линейно с увеличением числа нанесенных атомов, пока поверхность не заполнится.

Удельная активность  $a_n$  должна оставаться постоянной (см. рис.4).

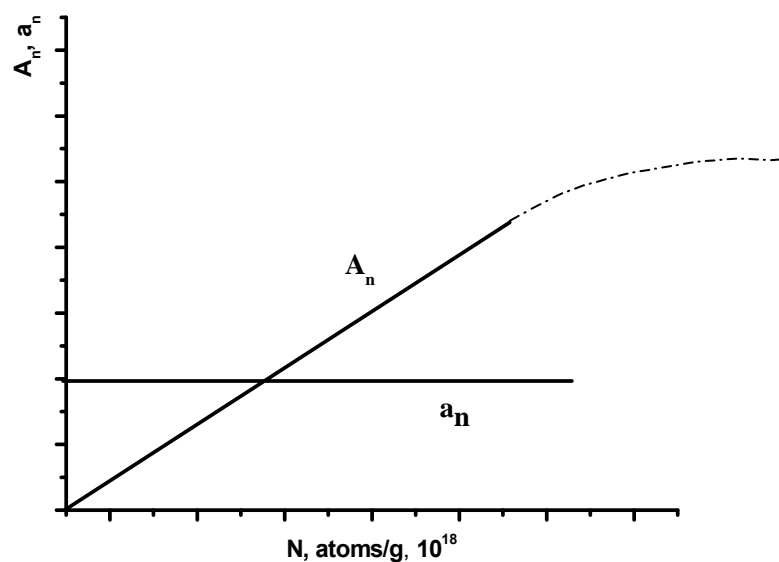


Рис. 4. Зависимость активности и удельной активности нанесенного катализатора от числа нанесенных атомов.

Если ансамбли - это реальность, то должны существовать максимумы общей и удельной активности катализатора по  $N$ . Исследования Н.И. Кобозева показали, что подобные максимумы, действительно, можно обнаружить. Например, в реакции синтеза аммиака на атомах железа (нанесенный катализатор!) наблюдается такая зависимость:

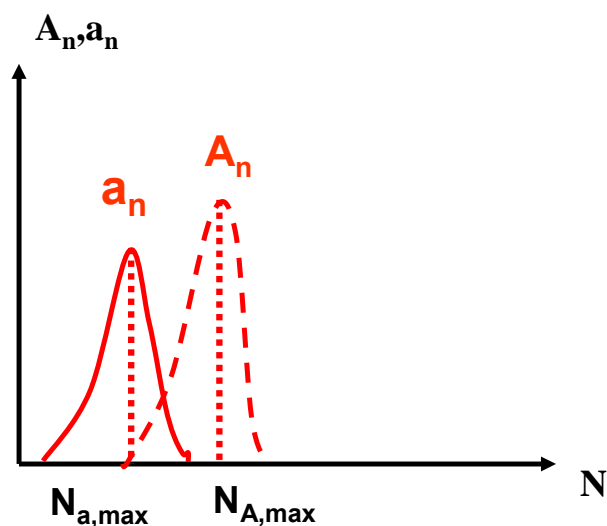


Рис. 5. Максимумы активности и удельной активности катализатора при определенном числе нанесенных атомов. Доказательство существования активных ансамблей.

Как видим, активность катализатора  $A_n$  и удельная активность  $A_n/N = a_n$  достигают максимума при разных значениях  $N$  (размерность - количество атомов катализатора на грамм подложки). Зная из эксперимента значения  $N_{A,\max}$  и  $N_{a,\max}$ , при которых достигаются максимумы, соответственно, активности и удельной активности катализатора, можно рассчитать количество атомов  $n$ , входящее в активный ансамбль:

$$n = \frac{N_{A,\max}}{z_0}, \quad n - 1 = \frac{N_{a,\max}}{z_0}; \quad (15)$$

$$n = \frac{N_{A,\max} \times (n - 1)}{N_{a,\max}}, \quad n = \frac{N_{A,\max}}{N_{A,\max} - N_{a,\max}}$$

Число зон (общее число ансамблей) равно

$$z_0 = \frac{N_{A,\max}}{n} = N_{A,\max} - N_{a,\max} \quad (16)$$

В рассматриваемом примере  $n=3$ , активный ансамбль состоит из трех атомов железа. Величина  $N_{A,\max}$  — порядка  $10^{18}$  атомов катализатора на грамм подложки.

**Результаты современных исследований по нанокатализу и теория Н.И. Кобозева.**