

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

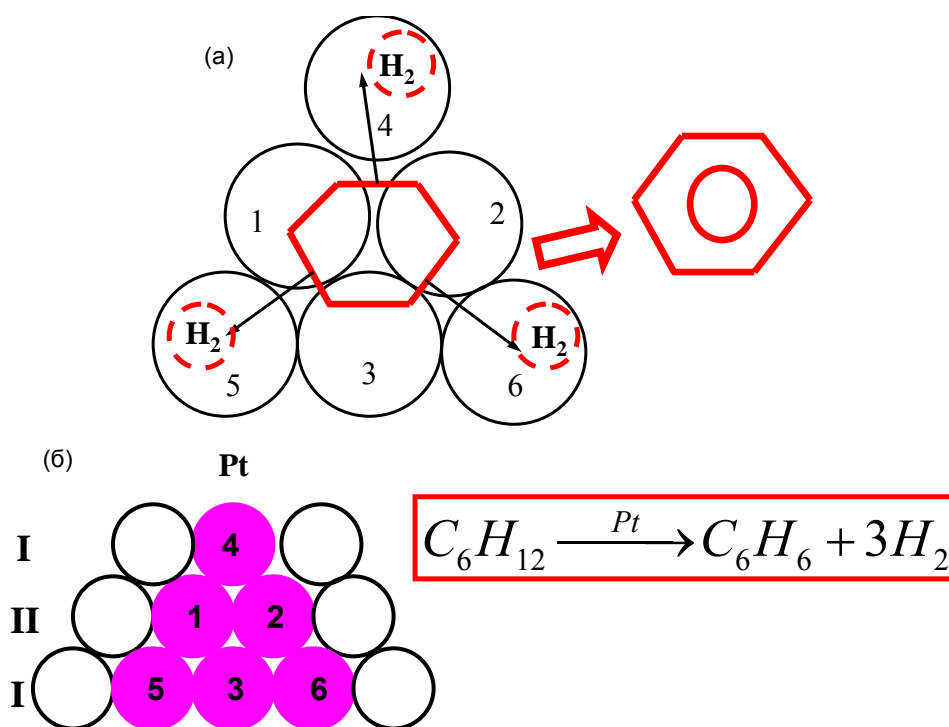


Рис.1. Каталитическая реакция превращения циклогексана в бензол на платиновом катализаторе; а) расположение молекулы циклогексана на атомах платины; б) плотная упаковка атомов платины.

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).

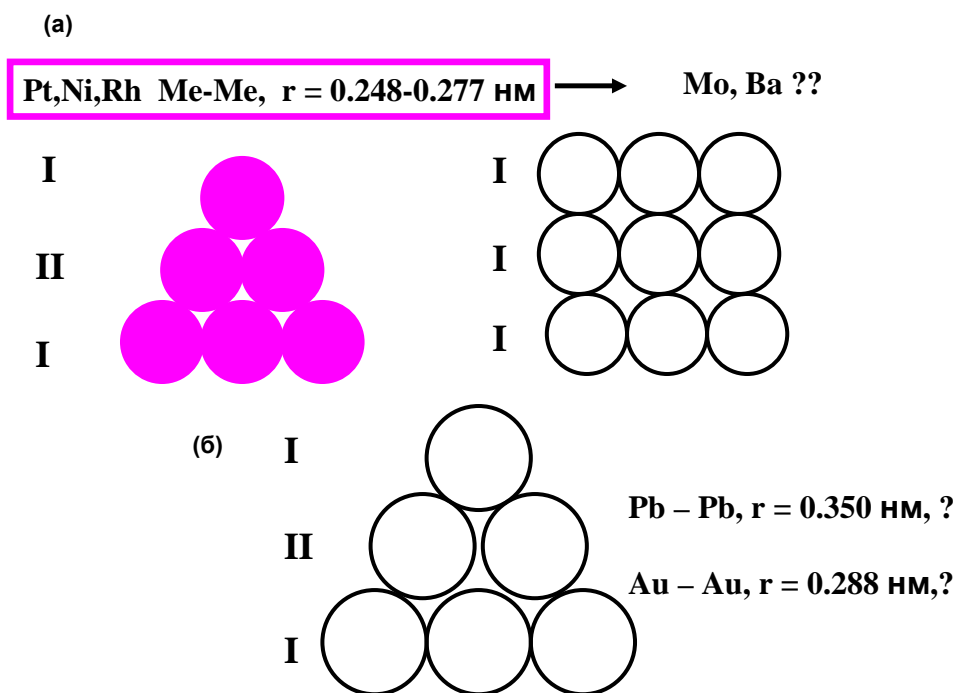


Рис.2. Соблюдение и не соблюдение условий геометрического соответствия для реакции (1); а) слева – правильный мотив упаковки (Pt,Ni,Rh), эффективные катализаторы, справа неправильный мотив упаковки (Mo,Ba), неэффективные катализаторы; межатомные расстояния в обоих случаях одинаковы; б) правильный мотив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

Следовательно, металлы **Mo** и **Ba** будут плохими катализаторами реакции (1). Вторым фактор - 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

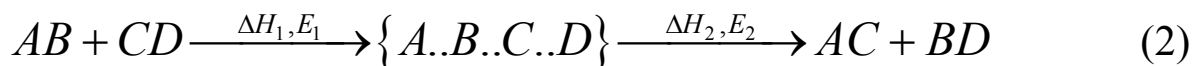
$$r = 0.350 \text{ и } 0.288 \text{ нм}$$

В результате золото и свинец не катализирует 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 называлось 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 стадий 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.

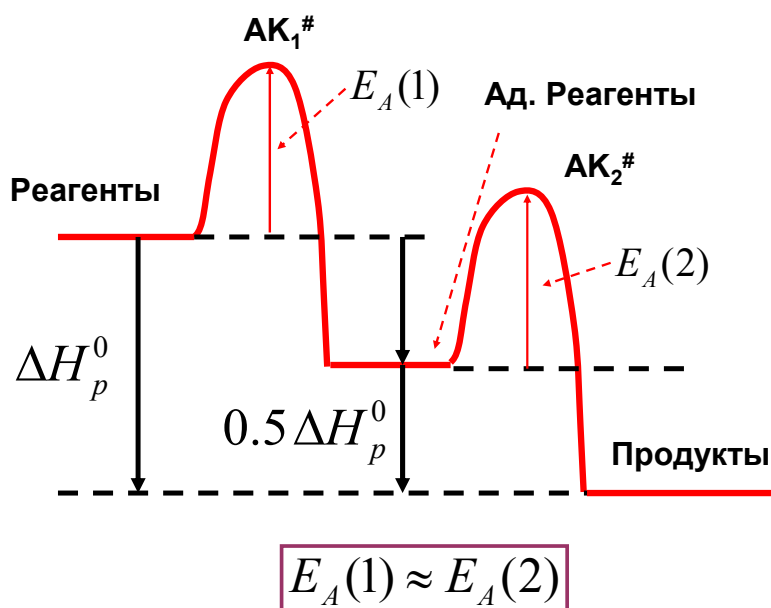


Рис.3. Энергетическое соответствие катализатора катализируемой реакции (по Баландину). Ад. реагенты – мультиплетный комплекс.

#### 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. Сама твердая поверхность не является катализатором. 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 носителя. 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).

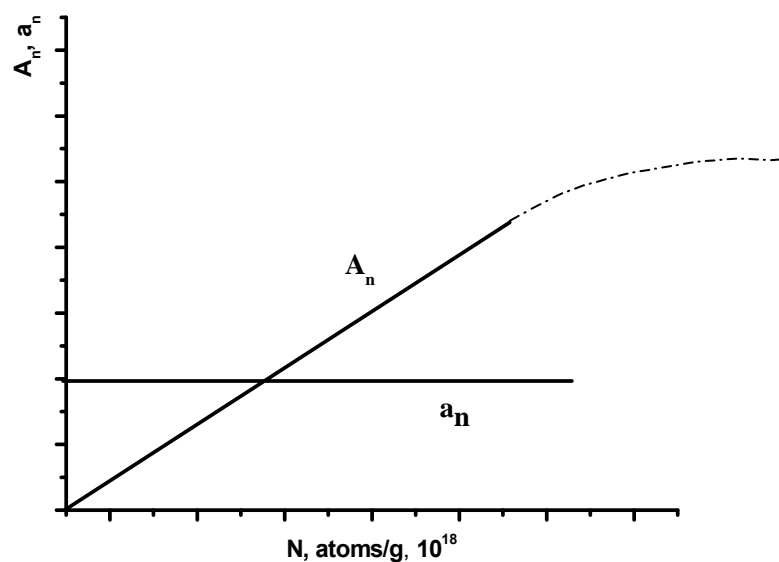


Рис. 4. Зависимость активности и удельной активности нанесенного катализатора от числа нанесенных атомов.

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:

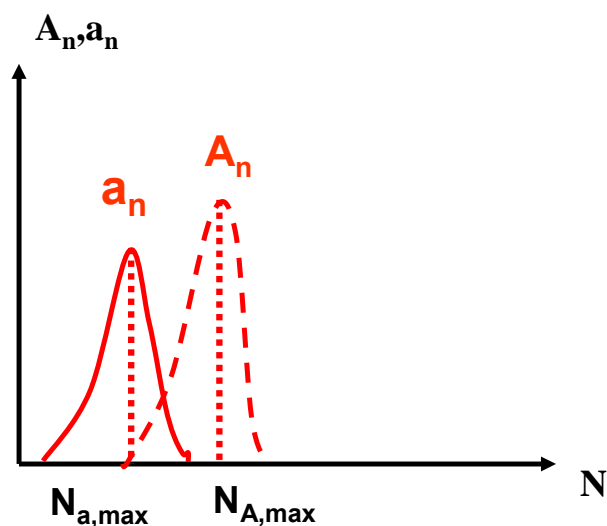


Рис. 5. Максимумы активности и удельной активности катализатора при определенном числе нанесенных атомов. Доказательство существования активных ансамблей.

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.**