

Перспективы катализа: от исследований на молекулярном уровне к новым промышленным катализаторам и процессам

К.И.Замаараев

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, просп. академика Лаврентьева, 5, факс (383–2)35–5756*

В последние три десятилетия в науке о катализе произошли существенные изменения: феноменологический подход сменился изучением структуры катализаторов и механизмов катализа на молекулярном уровне. В разработке новых промышленных катализаторов и каталитических процессов все большую роль играют методы молекулярного дизайна. Новые идеи, возникающие в процессе фундаментальных исследований в катализе, предвещают появление технологий, способных существенно изменить химическую промышленность. Каталитические технологии начинают широко применяться также в отраслях промышленности, в которых до настоящего времени почти не использовались. Введение новых каталитических технологий позволит сделать промышленность будущего значительно безопасней и экологически чище, повсеместно улучшить уровень жизни.

Библиография — 82 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1051
II. Гомогенный катализ комплексными соединениями металлов	1052
III. Катализ нанесенными металлокомплексными соединениями с использованием закрепленных металлокомплексов	1053
IV. Каталитическая полимеризация олефинов	1054
V. Катализ металлами	1054
VI. Катализ оксидами	1056
VII. Нестационарные каталитические процессы	1058
VIII. Катализ цеолитами	1058
IX. Кислотно-основный катализ по согласованным механизмам	1060
X. Заключение	1061

I. Введение

Известно, что катализ играет ключевую роль в современных химических технологиях. Специфические биологические катализаторы — ферменты — обеспечивают проведение наиболее сложных химических реакций в живой природе, включая организм человека.

1. Значение катализа для промышленности

В настоящее время наиболее важной областью применения катализа является химическая промышленность. Используя каталитические технологии получают различные материалы, топливо, удобрения, лекарства, пищевые добавки и т.д.

К.И.Замаараев. Академик Российской академии наук, директор Института катализа СО РАН, заведующий лабораторией исследования механизмов каталитических реакций.
Работы в области катализа, химической кинетики в конденсированных средах, каталитического преобразования солнечной энергии в химическую, изучения туннельных реакций переноса электрона на большие расстояния.

Дата поступления 10 марта 1993 г.

© 1992 International Union of Pure and Applied Chemistry,
Blackwell Scientific Publications

Химическую промышленность часто критикуют за создаваемые ею экологические проблемы. Эта критика, безусловно, справедлива, хотя не следует забывать, что в отсутствие химической промышленности экологическая ситуация на Земле при современном уровне населения, вероятно, была бы значительно худшей. Ожидается, что с дальнейшим прогрессом науки и техники в области катализа химические технологии станут (и фактически уже становятся) более безопасными и экологически чистыми, потребляющими меньше энергии и сырья. Отдельные примеры намечаемого влияния катализа на развитие химической промышленности можно найти в работе Дж.А.Кузумано¹ и в монографии².

Заметим, что в будущем, возможно, будут разработаны новые каталитические технологии, которые смогут существенно повлиять на такие отрасли промышленности, как энергетика (см. работу В.Н.Пармона, З.Р.Исмагилова и М.А.Керженцева³), металлургия, биотехнология.

Использование каталитических технологий для очистки отходящих газов и сточных вод не только в химической промышленности, но и в других отраслях (в том числе и на транспорте) может существенно улучшить экологическую ситуацию на нашей планете (см. работу Дж.К.Акреса⁴).

С углублением понимания механизмов ферментативного катализа, видимо, будут разработаны новые небиологические катализаторы, имитирующие ферменты (см. работу А.Е.Шилова⁵), которые можно будет использовать как лекарства и заменители ферментов в биотехнологиях.

Таким образом, роль катализа действительно велика для улучшения жизни в следующем столетии, так как он позволяет создавать новые технологии для получения энергии, производства продуктов питания и лекарств, улучшения состояния окружающей среды. Поэтому неудивительно, что Дж.С.Пиментэл с соавт.⁶ рекомендует рассматривать химический катализ как одну из пяти наиболее приоритетных областей исследования в химии.

2. Перспективы развития науки о катализе

В настоящее время принято считать, что ключевую роль в каталитических реакциях играет промежуточное химическое взаимодействие реагирующих молекул с определенными функциональными группами (активными центрами) гомогенных, гетерогенных или биологических (ферменты) катализаторов. Согласно Г.К.Борескову,^{7,8} эти взаимодействия облегчают разрыв химических связей в реагирующих молекулах и таким образом понижают энергию активации при каталитическом пути реакции по сравнению с некаталитическим.

В соответствии с этой концепцией в последние три десятилетия в науке о катализе произошли существенные изменения: так, феноменологический подход сменился изучением структуры катализаторов и механизмов каталитических реакций на молекулярном уровне. Такие исследования стали возможны в значительной степени благодаря развитию новых мощных инструментальных методов исследования, а также улучшению уже существующих. В результате стало возможным, во-первых, надежно устанавливать химические соединения и функциональные группы, из которых состоят гомогенные (растворы), гетерогенные (поверхности твердых тел) и ферментативные каталитические системы; во-вторых, определять, какие центры у этих катализаторов активны в катализе, и, в-третьих, изучать механизмы активации реагирующих молекул на этих хорошо охарактеризованных активных центрах.

Заметим, что все большее значение в каталитических исследованиях на молекулярном уровне приобретают методы квантовой химии.^{9–11}

Исследования на молекулярном уровне выявили глубокое сходство в структуре и механизме действия активных центров в гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических системах. Эта проблема подробно обсуждается в работе¹². Такое сходство наблюдается, например, для серий гомогенных, гетерогенных и биологических кислотно-основных катализаторов, а также для гомогенных металлокомплексных, закрепленных металлокомплексных и металлических катализаторов.

Результаты каталитических исследований на молекулярном уровне в наше время играют все более важную роль в разработке новых промышленных катализаторов и каталитических процессов, а также в оптимизации существующих промышленных процессов. В настоящей работе представлены некоторые результаты, полученные в этой области за последние годы в Институте катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Новосибирск). Примеры катализаторов и процессов подобраны таким образом, чтобы продемонстрировать открывающиеся возможности, обусловленные новыми подходами к различным областям катализа.

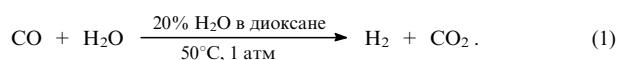
II. Гомогенный катализ комплексными соединениями металлов

В настоящее время наиболее яркие примеры вклада исследований на молекулярном уровне в разработку новых катализаторов можно найти в гомогенном катализе комплексами металлов. Благодаря объединенным усилиям ученых из многих исследовательских центров в различных странах

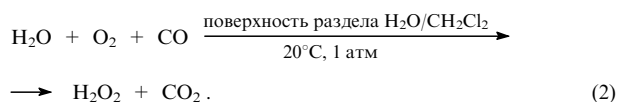
были выявлены ключевые стадии для каталитических процессов, включающих активацию так называемых малых молекул (H_2 , O_2 , N_2 , CO и т.д.), а также $C-H$ и $C-C$ связей в углеводородах и других органических молекулах. Важная роль в катализе комплексными соединениями металлов принадлежит элементарным реакциям окислительного присоединения реагирующих молекул, восстановительного отщепления продуктов, а также многочисленным, и хорошо классифицированным перегруппировкам атомов и химических связей в координационной сфере атома металла.^{13–18} Имея в своем распоряжении перечень элементарных реакций (перегруппировок), известных для комплексов данного металла, значения термодинамических и кинетических характеристик этих реакций, исследователь может целенаправленно разработать каталитические системы для заданных химических превращений.

Типичным примером является семейство палладиевых катализаторов, разработанных в Институте катализа Ю.И.Ермаковым, В.А.Лихолобовым с соавт.¹⁹ В качестве примера новых реакций на гомогенных палладиевых катализаторах, разработанных методом молекулярного дизайна, можно привести следующие.

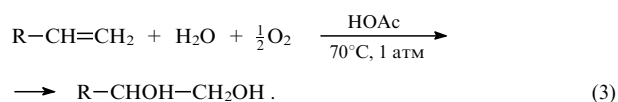
Жидкофазная конверсия CO



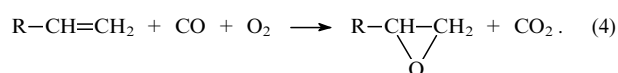
Синтез пероксида водорода через сопряженное окисление H_2O и CO



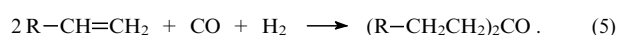
Синтез гликолей



Синтез эпоксидов



Синтез диалкилкетонов



Все эти каталитические системы вначале были предсказаны, а лишь затем реализованы в лабораторных условиях. На рис. 1 представлены ожидаемые *a priori* реакционные пути для реакций (1)–(3), с учетом которых была начата разработка каталитических систем для этих реакций. Процессы (3) и (5) представляют практический интерес, поэтому проводится работа по их внедрению в промышленность. Интересно, что все процессы, перечисленные выше, протекают в мягких условиях, т.е. при низких температурах и давлениях.

Стратегия, используемая в настоящее время для разработки новых каталитических систем, основанных на комплексах металлов, более подробно обсуждается в работе В.А.Лихолобова²⁰.

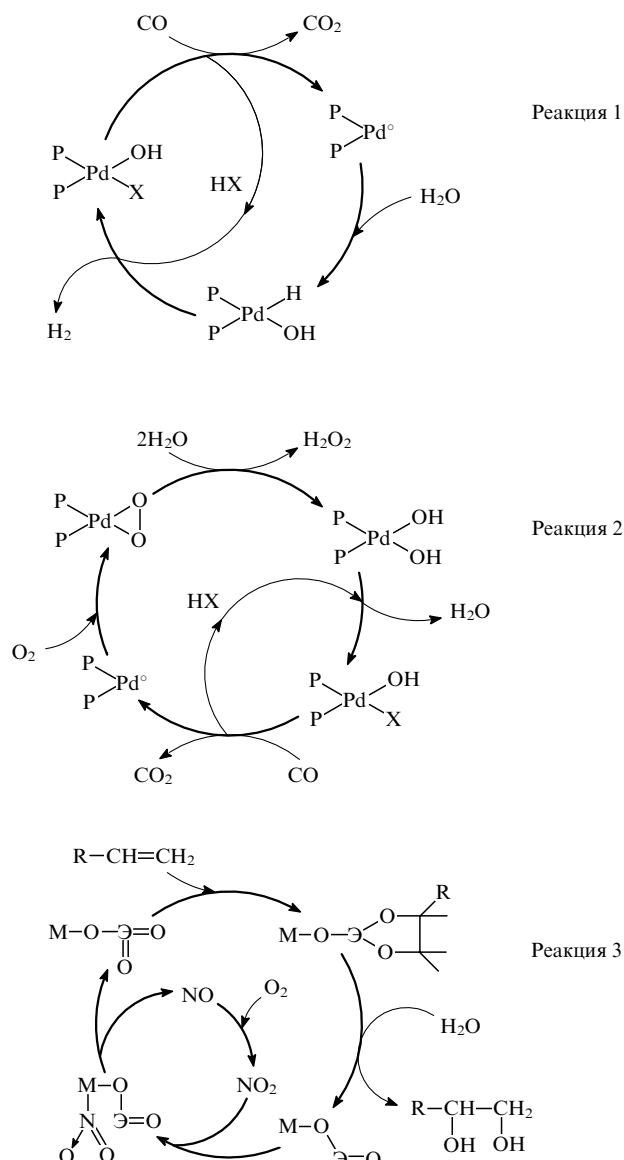


Рис. 1. *A priori* ожидаемые каталитические циклы для реакций (1)–(3).
P — трифенилфосфиновый лиганд; M — Pd, Ph или Ru; Э — Se, Te или Re

III. Катализ нанесенными металлокомплексными соединениями с использованием закрепленных металлокомплексов

Важную роль в исследованиях на молекулярном уровне в области гетерогенного катализа играет целенаправленный синтез активных центров посредством связывания комплексов металлов данного химического состава с поверхностью носителя (см. работу Дж.М.Бассе, Дж.П.Кэнди, А.Чоплина, Б.Дидиллона, Ф.Кугнарда и А.Теолье²¹ и В.А.Лихолобова²⁰). Используя этот метод приготовления нанесенных металлических катализаторов, можно управлять составом и структурой металлических частиц значительно успешнее, чем при обычном методе пропитки. В частности, можно регулировать размер частиц и иногда геометрическую упаковку атомов металла. Выдающийся вклад в эту область катализа был сделан Ю.И.Ермаковым с соавт.²²

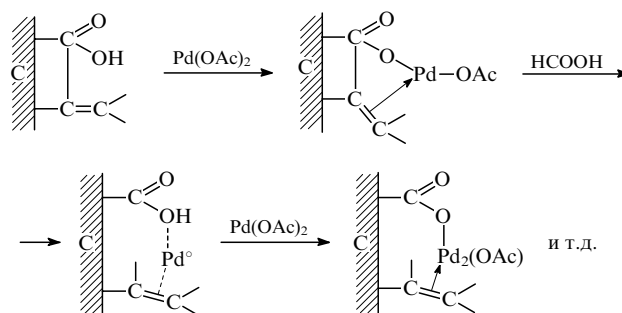


Рис. 2. Схема приготовления катализаторов Pd/C путем последовательного наращивания числа атомов палладия в закрепленном комплексе

В качестве типичного примера рассмотрим новое семейство катализаторов гидрирования Pd/C (палладий на угле-роде), разработанное В.А.Лихолобовым с сотр.²³ Эти катализаторы готовят последовательным наращиванием слоя атомов палладия, связанных с определенными функциональными группами на поверхности носителя. Возможная последовательность стадий приготовления таких катализаторов показана на рис. 2. Этим способом могут быть получены нанесенные палладиевые катализаторы с контролируемым размером частиц палладия и структурой (кристаллической или аморфной). Аморфные частицы значительно активнее в гидрировании, чем кристаллические того же размера. На рис. 3 приведено типичное электронномикроскопическое изображение катализатора с нанесенными кристаллическими частицами палладия. Как видно из рис. 3, распределение частиц палладия по размерам довольно однородно. Следует заметить, что частицы одинаковой структуры, но различного размера имеют разные активность и селективность. Для примера в табл. 1 приведены данные о гидрировании трифторметилнитробензола (ТФМНБ) в соответствующий амин (ТФМАБ).

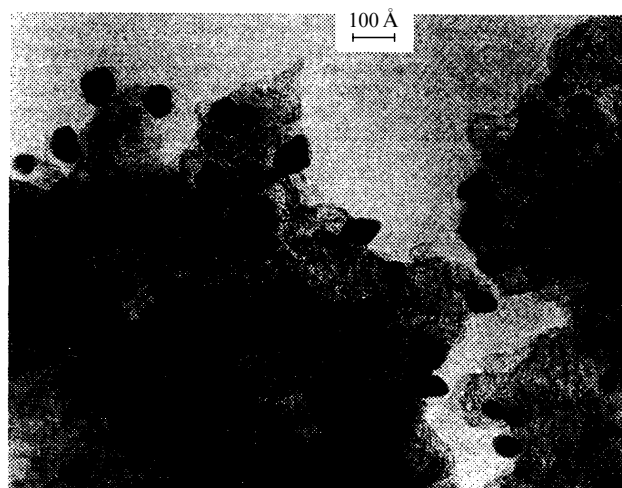
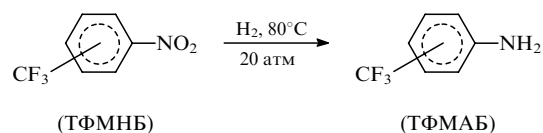


Рис. 3. Микрофотография кристаллических частиц палладия в катализаторе Pd/C

Таблица 1. Каталитические свойства кристаллических частиц палладия различного размера, закрепленных на поверхности углерода

Размер частиц Pd, Å	Активность, г ТФМНБ/(г Pd · мин · атм)	Селективность (выход ТФМАБ)
~ 10	6.9	99.98
10–30	12.0	98.8
60–120	3.0	99.0
~ 1000	1.3	80

На основе этих данных был выбран промышленный катализатор с размером частиц палладия 10–30 Å.

Заметим, что в этих катализаторах используется углеродный носитель нового типа (так называемый СИБУНИТ). Этот носитель почти не имеет микропор и обладает уникальной механической прочностью — до 400 кгс/см² (см.²⁴).

IV. Каталитическая полимеризация олефинов

Исследования на молекулярном уровне, выполненные учеными разных стран, сыграли важную роль в разработке нового поколения гетерогенных катализаторов для полимеризации олефинов.^{25, 26} Эти исследования позволили выяснить природу центров на поверхности, ответственных за каталитическую активность, и детальный механизм полимеризации. Существенный вклад был внесен сравнительными исследованиями аналогичных гетерогенных и гомогенных катализаторов. Активными центрами в обоих типах катализаторов, как было установлено, являются координационно ненасыщенные комплексы металлов с гидридными или алкильными лигандами (рис. 4). Д.Г.Х.Бэллард²⁷ и Ю.И.Ермаков, Г.Д.Букатов и В.А.Захаров²⁵ установили, что такие комплексы могут образовываться, например, в

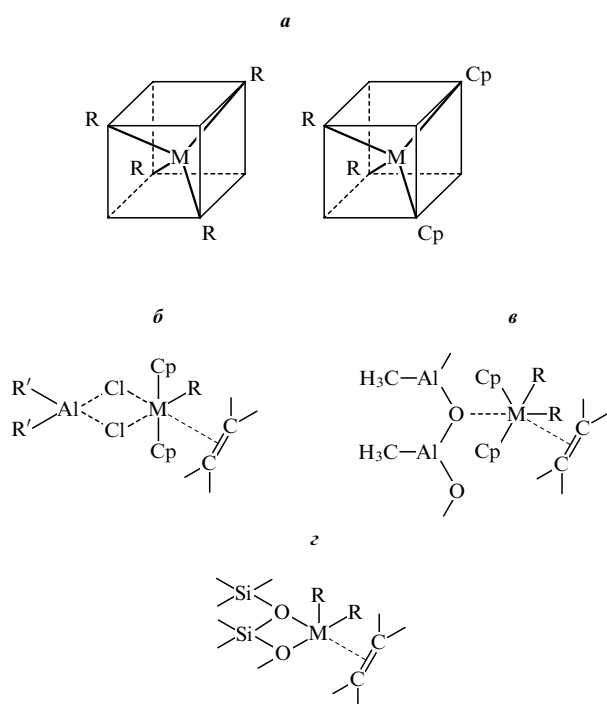


Рис. 4. Активные центры катализаторов полимеризации олефинов. *a* — неактивные тетраэдрически насыщенные комплексы MR_4 и Cp_2MR_2 (R — гидрид или алкил); *б, в* — активные центры гомогенных систем с сокатализаторами (алюмоорганическое соединение или метилалюмооксан); *г* — активный центр гетерогенных систем (носитель — SiO_2)

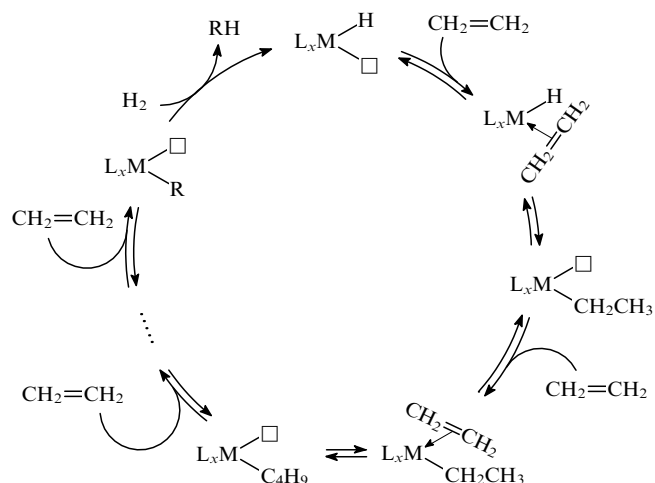


Рис. 5. Ключевые стадии каталитической полимеризации олефинов

результате взаимодействия координационно насыщенных соединений типа MR_4 ($M = Ti, Zr, Hf$; R — гидридный или алкильный лиганд) с поверхностью твердого оксидного носителя (гетерогенная система). Для гомогенных систем такие центры могут быть получены с выходом почти 100% при взаимодействии комплекса Cr_2MR_2 со специальным сокатализатором — метилалюмооксаном.²⁸ В обоих случаях взаимодействие комплексов с носителем или сокатализатором не только обеспечивает появление координационно ненасыщенных центров, активных в катализе, но также предохраняет их от дезактивации за счет образования координационно насыщенных би- и полиядерных соединений.

Определены ключевые элементарные стадии каталитической полимеризации (рис. 5). Для многих практически важных систем установлены концентрации активных центров и константы скоростей ключевых стадий.²⁵ Сейчас эти данные широко используются для целенаправленного контроля физико-механических свойств промышленных полимеров и для оптимизации промышленных реакторов полимеризации.

V. Катализ металлами

В последние годы достигнуты значительные успехи в изучении структуры поверхности и механизмов действия металлических катализаторов. Многие впечатляющие примеры из этой области приведены в статье Дж.А.Соморджая²⁹. Особо следует рассмотреть результаты, полученные в области катализа монокристаллами и нанесенными металлическими частицами с контролируемым размером и окружением.

1. Катализ монокристаллами металлов с хорошо охарактеризованными поверхностями

В блестящих обзорах Дж.А.Соморджая,³⁰ Р.Мэдикса,³¹ П.Р.Нортон,³² Т.Энчеля и Дж.Эртла,³³ М.Грюнц,³⁴ В.И.Савченко³⁵ и А.Дж.Солта и Д.В.Гудмана³⁶ подведены итоги исследований в данной области. Поэтому мы не будем подробно останавливаться на анализе этих результатов. Заметим только, что чем значительнее достижения, тем в большей мере понимание механизмов катализа массивными частицами металлов приближается к уровню, который уже достигнут гомогенным катализом комплексами металлов. Хотя каждый шаг вперед в исследовании катализа монокристаллами требует серьезных усилий, опыт, накопленный при изучении гомогенного катализа, показывает, что будущие выгоды полностью оправдывают эти усилия.

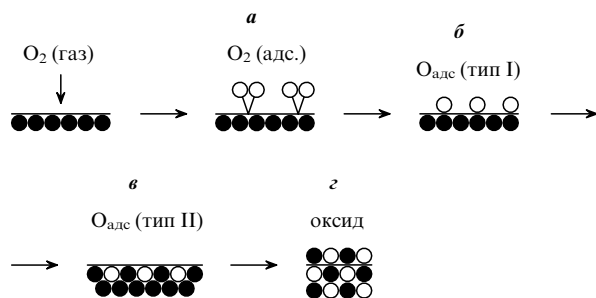
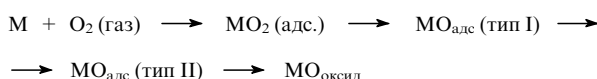


Рис. 6. Состояния адсорбированного кислорода на металлах. *a* — молекулярное состояние; *б* — атомное состояние типа I; *в* — атомное состояние типа II; *г* — атомное состояние в слое оксида

Среди результатов, полученных в этой области в Институте катализа, следует упомянуть данные В.И.Савченко о роли различных состояний адсорбированного кислорода в каталитическом окислении CO и H₂ различными гранями монокристаллов платины, рутения, иридия и никеля.³⁵

Согласно этим данным, адсорбция кислорода описывается следующей схемой (рис. 6):



Вначале кислород адсорбируется в молекулярном состоянии (рис. 6,*a*), затем адсорбированные молекулы кислорода диссоциируют, образуя адсорбированные атомы. Процесс диссоциации происходит с большей скоростью на структурных дефектах (например, ступенях), чем на гладких гранях. Вначале образуются адсорбированные атомы типа I. Этот тип адсорбции соответствует локализации атомов кислорода на поверхности металла (рис. 6,*б*). Атомы кислорода в таком состоянии обладают самой высокой реакционной способностью по отношению к молекулам CO и H₂. Адсорбированные атомы кислорода типа I могут в дальнейшем превратиться в адсорбированные атомы кислорода типа II. Это адсорбированное состояние соответствует вхождению атома кислорода в поверхностный слой катализатора, другими словами, образованию двумерного поверхностного оксида (рис. 6,*в*). Реакционная способность атомов кислорода типа II значительно ниже, чем атомов кислорода типа I. При повышенных температурах наблюдается преобразование атомного состояния типа II в трехмерный оксид толщиной в несколько атомных слоев (рис. 6,*г*). Атомы кислорода оксида также значительно менее активны в отношении CO и H₂, чем атомы кислорода типа I.

Соотношение между концентрациями атомов кислорода в описанных выше трех атомных состояниях на поверхности в стационарных условиях зависит от природы металла, типа грани на поверхности, температуры и состава реакционной смеси. Например, для платины при низких температурах и избытке CO в реакционной смеси в стационарных условиях преобладает наиболее активное состояние MO_{адс.} (тип I). В то же время, при повышенных температурах и избытке O₂ в стационарном состоянии преобладает менее активное состояние MO_{адс.} (тип II), при этом происходит перестройка поверхности металла, в результате которой выравниваются первоначально различные активности граней в реакциях окисления.

Можно надеяться, что обнаруженное отличие реакционной способности различных состояний кислорода в будущем будет использовано как средство управления свойствами металлических катализаторов в реакциях окисления.

Полученные данные позволяют объяснить на молекулярном уровне известное правило о постоянстве удельной каталитической активности (УКА), т.е. активности, отнесенной к единице площади поверхности для катализаторов с поверхностями одинакового химического состава, сформулированное Г.К.Боресковым более 30 лет назад, и установить границы его применимости.^{7,8}

Для рассматриваемых металлических катализаторов объяснение следующее. Если каталитическая реакция происходит при таких условиях, что под влиянием реакционной среды и/или повышенной температуры перестройка поверхности катализатора в состояние, соответствующее минимальной свободной энергии в данных условиях, происходит достаточно быстро, УКА будет постоянной. Другими словами, при постоянном химическом составе поверхности катализатора УКА не будет зависеть от предистории катализатора. Если такая перестройка невозможна или происходит слишком медленно, УКА может зависеть от предистории катализатора.

Перестройка поверхностного слоя катализатора в условиях реакции или при повышенных температурах наблюдалась многими исследовательскими группами^{37–40} и, по-видимому, является неотъемлемым свойством монокристаллов металлов. Эта способность к перестройке напоминает хорошо известное свойство растворимых соединений металлов и металлических кластеров становиться структурно нежесткими при координации некоторыми лигандами и/или при возрастании температуры.⁴¹ Перестройка поверхности гетерогенных катализаторов под воздействием реакционной среды показывает, что для гетерогенного катализа выполняется правило, аналогичное третьему закону Ньютона в механике: действие равно противодействию. Если катализатор в результате промежуточных химических взаимодействий способен активизировать реакционную смесь до такой степени, что она начинает реагировать, то последняя, в свою очередь, должна быть способна существенно изменить состояние поверхности катализатора в результате тех же самых промежуточных химических взаимодействий. Благодаря этому состояние поверхности катализатора в процессе каталитической реакции может существенно отличаться от ее состояния до или после реакции.^{7,8}

Приведенные выше утверждения имеют два важных следствия для экспериментальных исследований в области гетерогенного катализа. Во-первых, для выявления связи между каталитическими свойствами и структурой гетерогенных катализаторов структурные исследования предпочтительно проводить *in situ*, т.е. прямо в условиях реакции. Во-вторых, кинетические уравнения для реакций на твердых поверхностях могут содержать не только члены, отражающие сам механизм реакции, но также члены, которые отражают изменение катализаторов под воздействием компонентов реакционной смеси.^{7,8} Правильный учет последних членов весьма существен при изучении механизмов гетерогенных реакций кинетическими методами.⁴²

2. Катализ металлическими частицами с контролируемым размером и окружением

Известно, что УКА нанесенных металлических частиц может зависеть от их размера.^{7,8} С уменьшением размера частиц чаще наблюдается уменьшение УКА, чем увеличение. Одновременно с уменьшением активности может также изменяться селективность реакции. Типичным примером являются данные по влиянию размера частиц кобальта, нанесенного на SiO₂, MgO, TiO₂ и ZrO₂, на их каталитические свойства в реакции гидрирования CO. Данные получены Ю.И.Ермаковым, В.Л.Кузнецовым и соавт.^{43–45} С уменьшением размера частиц их УКА, а также выход высших углеводородов имеют тенденцию к уменьшению. Для частиц размером меньше 20 Å наблюдается образование

заметного количества спиртов (в основном этанола).

В результате исследований на молекулярном уровне установлен ряд важных структурных особенностей сверхмалых частиц нанесенных металлов. Особенно интересны результаты, полученные методом EXAFS, который позволяет измерять межатомные расстояния и оценивать координационные числа для атомов нанесенных металлов. Интересная работа в данной области выполнена К.И.Замараевым и Д.И.Кочубеем.⁴⁶

В этих исследованиях установлено, что расстояния между атомами металлов в малых частицах металла могут существенно отличаться (до 0.2 Å) от соответствующих расстояний в массивных частицах. Для одного из металлов (палладия) наблюдалась также необычная икосаэдрическая упаковка атомов в малых частицах.

Значительное (до 0.2 Å) изменение длины химических связей между атомами металла в малых частицах нанесенного металла под влиянием их взаимодействия с носителем и реагентами, наблюдаемое методом EXAFS, указывает, что данные частицы структурно нежестки. Такая нежесткость напоминает упомянутую выше структурную нежесткость, наблюдаемую для поверхности монокристаллов металлов, а также комплексов и кластеров металлов в растворах.⁴¹ Такого рода нежесткость, по-видимому, существенна при катализе, так как должна облегчать образование промежуточных комплексов между атомами металла на поверхности и реагирующими молекулами.

Исследования методом EXAFS нанесенных катализаторов, в которых обнаружен так называемый эффект сильного взаимодействия металл-носитель (СВМН),⁴⁷ показали, что в некоторых случаях сильное взаимодействие (с химической точки зрения) возникает при разрушении металлической решетки в процессе нанесения благородного металла в результате образования вокруг его атомов лигандного окружения из анионов кислорода и, возможно, атомов металла носителя.

Чтобы пояснить это утверждение, рассмотрим кривые радиального распределения атомов (РРА) различных элементов вокруг атома родия, полученные из спектров EXAFS для высокодисперсного родия на различных носителях (рис. 7). Можно заметить, что в катализаторе Rh/La₂O₃, для которого наблюдается эффект СВМН, количество связей

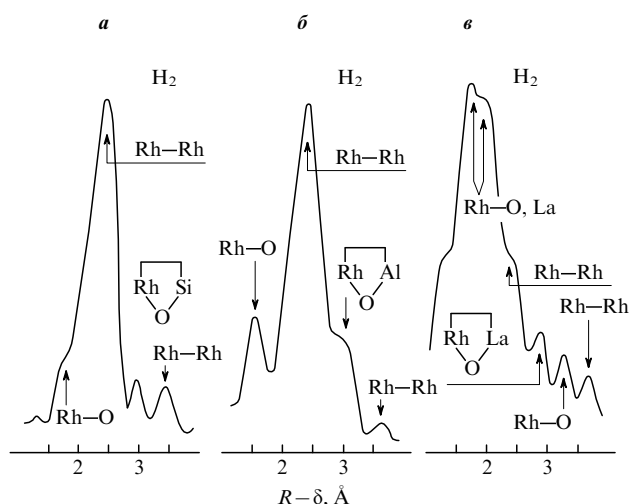


Рис. 7. Кривые радиального распределения атомов для восстановленных родиевых катализаторов.

a — Rh/SiO₂, *T*_{восст} = 720 К; *б* — Rh/Al₂O₃, *T*_{восст} = 773 К; *в* — Rh/La₂O₃, *T*_{восст} = 523 К. Расстояние между атомами родия и другими атомами катализатора указано на оси абсцисс (*δ* — фазовая поправка)

Rh—O и Rh—La значительно больше, чем связей Rh—Rh. Напротив, в системах Rh/SiO₂ и Rh/Al₂O₃, где нет эффекта СВМН, наблюдаются почти исключительно связи Rh—Rh. В соответствии с этим различием частицы родия на различных носителях имеют существенно разные каталитические свойства в отношении гидрирования СО. Например, в случае Rh/SiO₂ и Rh/Al₂O₃ основными продуктами реакции являются углеводороды, а в случае Rh/La₂O₃ — спирты.⁴⁸

Очень интересным примером новых высокодисперсных металлических катализаторов являются растворимые гигантские кластеры палладия, которые содержат несколько сотен атомов металла и катализируют окислительное ацетилирование олефинов, окисление спиртов в кетоны и эфиры, гидрирование ненасыщенных соединений и димеризацию низших олефинов.⁴⁹ Эти кластеры были приготовлены И.И.Моисеевым и М.Н.Варгафтиком с соавт.⁴⁹ в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (Москва) и изучены ими методами ТЕМ, EXAFS, ЯМР и ИК совместно с исследователями из Института катализа.⁵⁰ С точки зрения гомогенного катализа эти частицы являются гигантскими кластерами (см. рис. 11 в работе⁴⁹), в то же время с точки зрения гетерогенного катализа они являются малыми металлическими частицами (~25 Å).

Структуры палладиевых кластеров и упомянутых выше нанесенных кобальтовых и родиевых катализаторов имеют много общего. В обоих случаях основной структурной единицей является решетка металла размером 12–30 Å. В случае кобальта и родия эта решетка стабилизируется благодаря взаимодействию с поверхностью оксида. В случае палладия стабилизация обеспечивается взаимодействием с фенантролином (или бипиридином) и оболочкой, состоящей из анионов.

Большое число непосредственно связанных атомов металлов делает обе системы родственными классическим гетерогенным катализаторам. В то же время, сильная зависимость структуры металлической решетки от окружения делает их похожими на комплексы металлов. Упоминается также существенное влияние на структуру решетки родия взаимодействия с носителем. Структура гигантских кластеров палладия также сильно зависит от окружения. Например, свежеприготовленный кластер с оболочкой, составленной из ацетат-анионов, имеет икосаэдрическую структуру. Повышение температуры или замена ацетат-анионов на PF₆⁻ приводит к перестройке структуры.

Можно ожидать, что дальнейшие исследования структуры и механизмов каталитического действия сверхмалых частиц нанесенных металлов и индивидуальных соединений — гигантских кластеров металлов — позволят разработать новые типы промышленных катализаторов, которые будут сочетать высокую активность, характерную для гетерогенных металлических катализаторов, и высокую селективность, типичную для гомогенных металлокомплексных катализаторов.

VI. Катализ оксидами

Оксидные катализаторы обычно труднее исследовать на молекулярном уровне, чем металлические, из-за большого разнообразия форм соединений на поверхности. Тем не менее в последние годы достигнуты большие успехи в этой области.

1. Механизм окисления SO₂ на нанесенных ванадиевых катализаторах

В качестве примера рассмотрим данные по структуре и механизму действия ванадиевого катализатора окисления SO₂ в SO₃, разработанного в Институте катализа. Исследования проводились под руководством и при активном участии академика Г.К.Борескова.^{7,8} Отличительной чертой этих

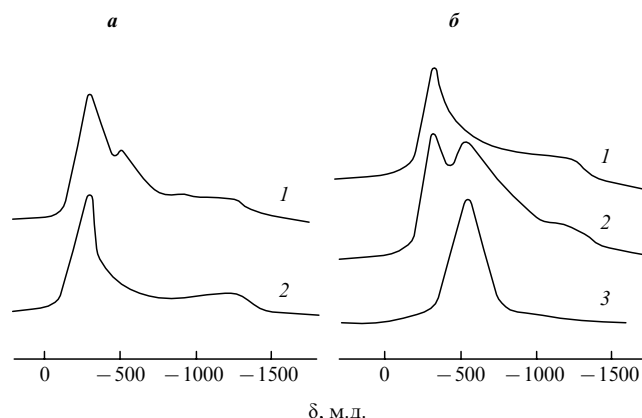


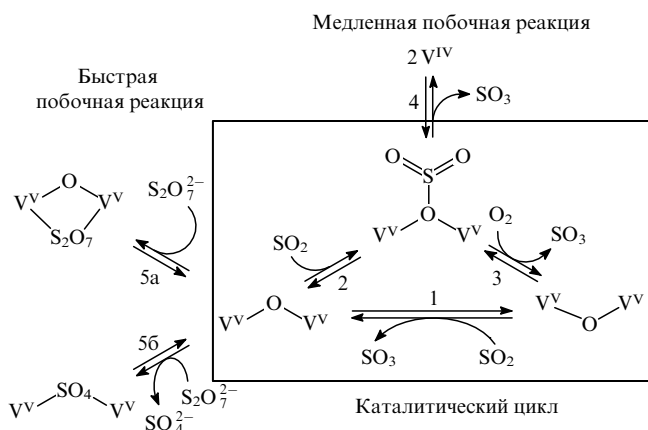
Рис. 8. Спектры ЯМР ^{51}V промышленных катализаторов и $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{S}_2\text{O}_7)$. *a* — катализатор, обработанный в условиях реакции (1) и $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{S}_2\text{O}_7)$ (2); *б* — катализатор, нанесенный на SiO_2 с удельной поверхностью 20 (1), 170 (2) и 300 (3) $\text{м}^2/\text{г}$

работ является сочетание тщательного (на уровне элементарных стадий) изучения кинетики реакции с подробным рассмотрением состояний катализатора на различных этапах его приготовления и превращения с использованием ряда спектроскопических методов. Механизм этой гетерогенной реакции понят почти настолько же глубоко, насколько обычно это достижимо только в гомогенном катализе. Полученные в этой области результаты недавно обобщены в работе ⁵¹.

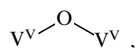
В качестве примера на рис. 8, *a* представлен спектр ЯМР ^{51}V промышленного катализатора окисления SO_2 , обработанного реакционной смесью. ⁵¹ С использованием доступной библиотеки спектров ЯМР соединений ванадия ⁵² по спектру на рис. 8, *a* можно легко идентифицировать соединения ванадия, присутствующие в катализаторе. Это трикалий диоксованадий(V) сульфат дисульфат $\text{K}_3(\text{VO}_2)(\text{SO}_4)(\text{S}_2\text{O}_7)$ (см. спектр 2 на рис. 8, *a*), в котором атом ванадия имеет октаэдрическую кислородную координацию, и тетраэдрический комплекс ванадия(V), локализованный на поверхности SiO_2 (см. спектр 3 на рис. 8, *б*). В условиях реакции, т.е. при 700–800 К, активный компонент промышленных катализаторов существует в виде расплава, образующего очень тонкий жидкий слой на поверхности носителя SiO_2 .

Механизм окисления SO_2 в SO_3 на промышленных ванадиевых катализаторах, который был установлен на основании кинетических и спектроскопических исследований, приведен на схеме 1.

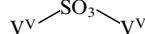
Схема 1



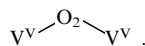
Каталитический цикл включает три типа координационно ненасыщенных биядерных соединений ванадия: оксокомплекс



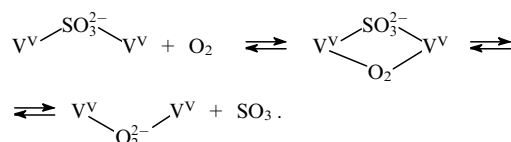
сульфитоксидный комплекс



и пероксидный комплекс



Для существования стадии 3, по-видимому, необходима вакансия в мостиковой позиции этих комплексов. Мы предполагаем, что стадия 3 протекает через координацию O_2 на этой вакансии и последовательный перенос двух электронов от координированного SO_3^{2-} на O_2 с образованием пероксидного комплекса и выделением SO_3



Этой схеме соответствует следующее уравнение скорости реакции:

$$W = \frac{k_3 p_{\text{O}_2} k_2 p_{\text{SO}_2} c_{\text{V}_2}}{k_2 p_{\text{SO}_2} + k_{-2} + k_3 p_{\text{O}_2}} \frac{1}{1 + K_5 p_{\text{SO}_3}} (1 - \theta) \varphi, \quad (1)$$

$$\varphi = 1 - \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{K_p p_{\text{O}_2} p_{\text{SO}_2}},$$

где p_{O_2} , p_{SO_2} , p_{SO_3} — парциальные давления O_2 , SO_2 и SO_3 соответственно; c_{V_2} — концентрация биядерных ванадиевых фрагментов ($c_{\text{V}_2} \approx c_{\text{V}}/2$, где c_{V} — общая концентрация ванадия в расплаве); θ — доля ванадия в неактивном состоянии V^{IV} ; K_p — константа равновесия реакции $\text{O}_2 + 2 \text{SO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$; K_5 — константа равновесия побочной реакции (5a) или (5b).

Таблица 2. Кинетические и термодинамические параметры окисления SO_2

Константа	Значение константы при 770 К	Энергия активации или энтальпия, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$k_1, \text{кПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	0.16	0
$k_1, \text{кПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	42
$k_2, \text{кПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$6.1 \cdot 10^{-2}$	42
$k_{-2}, \text{с}^{-1}$	0.5	121
$k_3, \text{кПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	79
$k_3, \text{кПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	142
$k_4, \text{с}^{-1}$	0.1	42
$k_4, \text{кПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0
K_1	69.5	–42
$K_2, \text{кПа}^{-1}$	0.12	–79
K_3	3.75	–63
$K_4, \text{кПа}$	5.88	42
$K_5, \text{кПа}^{-1}$	0.12	–109

Примечание. k_i — константа скорости, K_i — константа равновесия i -й стадии.

Первый множитель в правой части уравнения (1) отражает кинетику самого каталитического цикла, второй — побочные реакции (5а) или (5б), которые обратимо отравляют активный центр катализатора. Третий множитель $(1 - \theta)$ характеризует долю ванадия в активном состоянии окисления V^V . Множитель ϕ учитывает обратимость реакции окисления SO_2 .

Константы скоростей и термодинамические параметры для разных стадий схемы 1, а также соответствующие значения энергии активации или энтальпии, найденные из кинетических данных, приведены в табл. 2.

Как было показано в работе⁵³, уравнение (1) при подстановке значений констант скоростей и константы равновесия K_5 из табл. 2, количественно описывает все кинетические закономерности, наблюдающиеся для окисления SO_2 .

Таким образом, результаты детальных (на уровне элементарных стадий) кинетических исследований и подробного изучения катализатора на различных стадиях его приготовления и превращений в ходе каталитической реакции с использованием ряда спектроскопических методов позволили глубже понять механизм окисления SO_2 на промышленном ванадиевом катализаторе. В сущности, понимание механизма этой гетерогенной реакции сейчас почти столь же глубоко, как механизма гомогенного катализа.

Эти данные важны не только с научной, но и с практической точки зрения. Во-первых, они делают возможной оптимизацию работы промышленных реакторов на основе достоверной кинетической модели, отражающей реальный механизм каталитической реакции на молекулярном уровне. Во-вторых, они указывают пути дальнейшего значительного улучшения работы ванадиевых катализаторов применительно к конкретным условиям.

Более подробно данные о роли кинетических исследований при создании новых катализаторов и каталитических циклов можно найти в работе⁵⁴.

На основе глубокого понимания механизма и знания кинетики реакции окисления SO_2 , а также процессов тепло- и массопереноса при катализе (см. обзоры^{55, 56}) был разработан и внедрен в промышленность совершенно новый процесс каталитического окисления SO_2 в нестационарных условиях.^{57–60}

VII. Нестационарные каталитические процессы

Обычно в химической промышленности предпринимаются специальные усилия, чтобы свести к минимуму отклонения от определенного стационарного режима, считающегося оптимальным. Однако более глубокий анализ работы промышленных реакторов показывает, что существуют нестационарные режимы, в некоторых случаях более эффективные, чем традиционные стационарные.^{57–60}

1. Нестационарный процесс окисления SO_2

Первый промышленный нестационарный каталитический процесс окисления SO_2 был разработан Г.К.Боресковым и Ю.Ш.Матросом. Это процесс с принудительным изменением направления потока реакционной смеси через слой катализатора, так называемый реверс-процесс.^{57, 58}

На рис. 9 представлены технологические схемы (с указанием относительных размеров контактных аппаратов) для проведения нестационарного (рис. 9,а) и традиционного стационарного (рис. 9,б) процессов окисления SO_2 в производстве серной кислоты. Основными преимуществами нестационарного процесса по сравнению с традиционным стационарным в этом случае являются значительное упрощение контактного аппарата и сокращение расходов на его строительство, возможность проведения процесса на разбавленных (по отношению к SO_2) газах и газах с переменной концентрацией SO_2 , уменьшение расхода энергии. При таком принудитель-

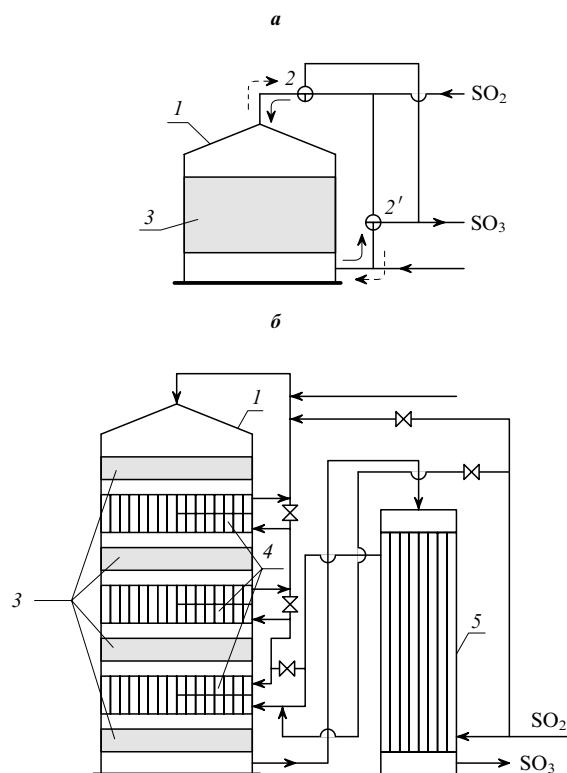


Рис. 9. Технологические схемы и относительный размер контактных аппаратов для нестационарного (а) и традиционного стационарного (б) проведения окисления SO_2 в производстве серной кислоты. 1 — реактор; 2, 2' — трехходовые краны; 3 — слои катализатора; 4, 5 — теплообменники

ном нестационарном режиме в слое катализатора создаются условия, которые действительно приближаются к теоретически оптимальным.^{57–60}

2. Другие нестационарные процессы

Кроме окисления SO_2 в производстве серной кислоты недавно внедрены в промышленность два других нестационарных каталитических процесса. Один из них — очистка отходящих газов различных производств от CO и различных органических соединений,⁵⁸ другой — обезвреживание отходящих газов, содержащих большие количества NO_x .⁶¹ Ожидается, что проведение процессов в искусственно созданных нестационарных условиях сделает в будущем более эффективными также такие крупномасштабные промышленные каталитические процессы, как синтез аммиака, конверсия природного газа, производство серы из H_2S и некоторые другие.^{58, 60} Более подробно можно узнать об этом из материалов конференции ИЮПАК по нестационарным процессам в катализе.⁶²

VIII. Катализ цеолитами

Подробный обзор новых, существующих и ожидаемых применений цеолитных катализаторов в нефте- и газоперерабатывающей промышленности, для производства продуктов нефтехимического и органического синтеза, дается в работе К.С.Джона, Д.М.Кларка и И.Е.Максвелла⁶³. Поэтому здесь мы обсудим несколько новых теоретических подходов, которые могут быть использованы для описания закономерностей химии цеолитов и целенаправленной разработки активных центров цеолитных катализаторов.

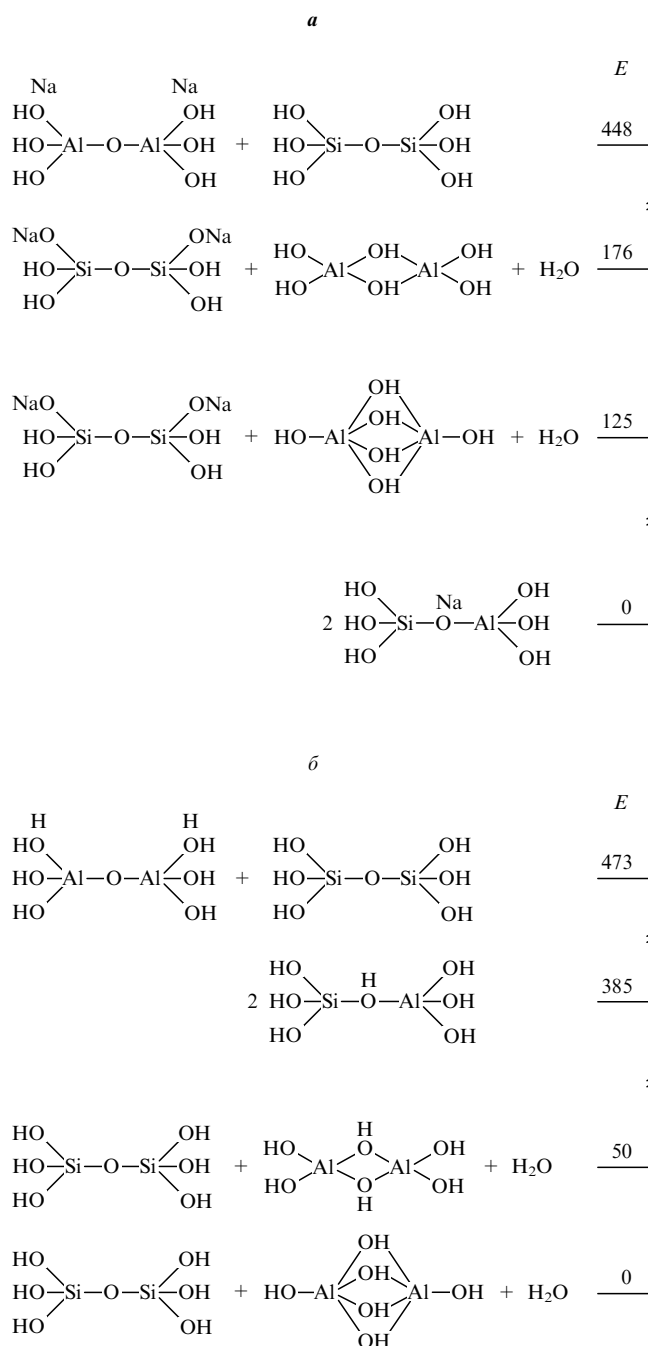


Рис. 10. Относительная энергия (кДж/моль) различных фрагментов натриевой (а) и водородной (б) форм алюмосиликатов (Si : Al = 1 : 1). Видно, что образование и разложение ключевого фрагмента $[\text{Si}-\text{O}-\text{Al}]$ цеолитной решетки энергетически выгодно в присутствии и в отсутствие натрия соответственно

В работах^{64, 65} предложен новый подход к описанию структурных особенностей, модификации и дезактивации цеолитных катализаторов. В отличие от электростатической модели Демпси – Миковского – Маршала,^{66, 67} этот подход можно назвать молекулярным, поскольку он описывает поведение различных фрагментов цеолитов как молекулярных, а не чисто ионных структур. Значительный вклад в развитие молекулярного подхода внесли квантовохимические расчеты и спектроскопические исследования, выполненные Г.М.Жидомировым с соавт.^{68, 69}

В рамках молекулярного подхода образование решетки цеолита рассматривается как результат взаимодействия некоторого исходного набора молекул кислот и оснований, таких как $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH и H_2O , образующих более сложные молекулярные структуры, составляющие решетку цеолита. Предполагается, что стабильные фрагменты решетки соответствуют такой последовательности взаимодействий исходных молекул, которая обеспечивает минимум энергии всей молекулярной системы данного химического состава. Энергии различных молекулярных структур были определены методом MINDO/3-HB (см.⁶⁹) и неэмпирическими методами квантовохимических расчетов. При рассмотрении перестройки фрагментов решетки под влиянием различных обработок цеолита, считают, что перестройка происходит в направлении, обеспечивающем дальнейшее уменьшение энергии молекулярной системы.

Обоснованность молекулярного подхода подтверждена двумя способами. Во-первых, было показано, что этот подход позволяет описать с единой точки зрения почти все известные особенности структуры цеолитов и механизмы их синтеза, декатионирования, дегидроксилирования и термического разложения. Во-вторых, были предсказаны и позднее экспериментально подтверждены некоторые новые, ранее неизвестные закономерности.

В рамках молекулярного подхода можно, например, объяснить, почему синтез решетки цеолита может происходить только в присутствии сильного основания, такого как NaOH (рис. 10).

Правила Левенштейна и Демпси также можно разумно объяснить на этой основе. В рамках новой модели был найден ряд закономерностей процессов термического разложения и дегидроксилирования H-форм цеолитов. Эти закономерности согласуются с результатами физико-химических исследований перечисленных выше процессов (использовались методы рентгенофазового анализа, ЯМР ^{27}Al и ^{29}Si , ИКС, термогравиметрия и др.).

Особенности структуры цеолитов и химические свойства, вытекающие из данных квантовохимических расчетов, могут быть использованы для целенаправленной разработки активных центров цеолитных катализаторов. Как показано в работе⁶⁴, квантовохимические расчеты подтверждают, что замена ионов Na^+ на NH_4^+ , которая широко используется для приготовления H-форм цеолитов, энергетически предпочтительнее для центров с повышенным содержанием алюминия (при прочих равных условиях). Согласно экспериментальным данным Д.Бартонмефа,⁷⁰ а также квантовохимическим расчетам,⁶⁴ Si-OH-Al-группы, образованные в цеолитной решетке на центрах с высоким содержанием алюминия, являются менее сильными бренстедовскими кислотами, чем аналогичные группы на центрах с

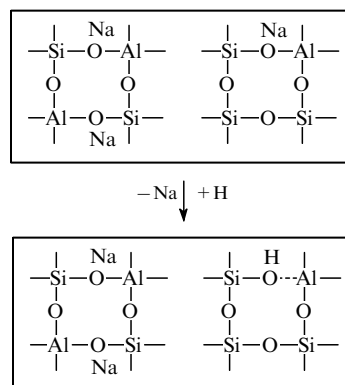


Рис. 11. Схема, показывающая селективное замещение H^+ на Na^+ в центрах с низким содержанием алюминия

низким содержанием алюминия. Кроме того, в соответствии с квантовохимическими расчетами, протонированные центры с высоким содержанием алюминия менее устойчивы к термическому разложению, чем протонированные центры с низким содержанием алюминия. Таким образом, обычный метод приготовления H-форм заменой ионов Na^+ на NH_4^+ , по-видимому, не является оптимальным. Действительно, в результате такого обмена образуются как менее сильные, так и менее термически устойчивые центры.

С учетом изложенного выше предложен альтернативный метод приготовления цеолитов HNaY , который позволяет селективно замещать Na^+ на H^+ в центрах решетки с низким содержанием атомов алюминия, как показано на рис. 11. Такой обмен приводит к образованию центров $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$, которые являются более сильными брэнстедовскими кислотами и более устойчивыми.⁶⁴

IX. Кисотно-основный катализ по согласованным механизмам

Как известно, брэнстедовские и льюисовские кислотные центры играют важную роль во многих каталитических реакциях в растворах и на поверхностях твердых тел. Например, такие центры участвуют во многих процессах на цеолитных катализаторах, рассмотренных в работе К.С.Джона, Д.М.Кларка и И.Е.Максвелла⁶³, а также во многих реакциях, катализируемых гетерополикислотами (см. работу Й.Оно⁷¹).

В некоторых случаях, когда кислотные и основные центры расположены близко друг к другу и имеют подходящую взаимную ориентацию, могут возникнуть условия для так называемого согласованного механизма кислотно-основного катализа.

1. Согласованные механизмы в катализе ферментами

Согласованные механизмы, по-видимому, широко распространены в ферментативном кислотно-основном катализе. Согласно имеющимся данным, кислотные и основные центры ферментов уступают по силе неорганическим сверхкислотам и сверхоснованиям. Тем не менее благодаря согласованным механизмам, сложные кислотно-основные превращения в присутствии ферментов происходят со значительно большими скоростями и с очень высокими селектив-

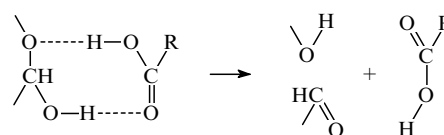
ностями. В последние 20–25 лет с помощью рентгеноструктурного анализа удалось достичь определенных успехов в области идентификации структуры активных центров и в определении локализации молекул субстрата по отношению к активным центрам в промежуточных фермент-субстратных комплексах для различных кислотно-основных ферментативных реакций.

В качестве типичного примера рассмотрим механизм гидролиза гликозидной связи полисахаридов ферментом лизоцимом. Активным центром этого фермента (рис. 12) является кислотно-основная пара, которая состоит из карбоксильной группы глутаминовой кислоты (Glu-35) и карбоксилат-аниона аспарагиновой кислоты (Asp-52) (см. работу⁷² и ссылки в ней). Как показывают результаты рентгеноструктурного анализа,⁷³ фрагмент молекулы субстрата, подвергаемый гидролизу, локализуется в промежуточном фермент-субстратном комплексе специальным образом (см. рис. 12). Гидролиз гликозидной связи субстрата происходит по согласованному механизму, включающему перенос протона с кислотной на основную группу (которые образуют активный центр фермента), через цепь химических и водородных связей. При этом молекулы обоих субстратов — полисахарида и воды — служат звеньями в цепи для переноса протона.

2. Согласованные механизмы в гомогенном катализе

Известны также примеры неферментативных гомогенных каталитических систем, в которых реакции происходят по согласованным кислотно-основным механизмам. Значение таких систем, по-видимому, возрастает в неполярных средах при низких температурах, т.е. при условиях, благоприятных для ассоциации реагентов.⁷⁴ Классическим примером является мультиротация тетраметилглюкозы, катализируемая фенолами и аминами в растворах бензола. Наиболее эффективными катализаторами в этом процессе являются α -оксипиридин и карбоновые кислоты, которые представляют собой бифункциональные катализаторы с кислотно-основными парами в качестве активных центров.⁷⁵ Механизм действия кислотно-основных пар карбоновых кислот может быть представлен так, как показано на схеме 2.

Схема 2



Согласованные механизмы были обнаружены для различных кислотно-основных превращений органических молекул, протекающих в координационной сфере металлокомплексов.^{76–79} Типичным примером является образование оснований Шиффа в координационной сфере комплексов Cu(II) , Zn(II) и Ni(II) .^{12, 76, 77} Механизм этой реакции изучался методами ЯМР, ЭПР, оптической спектроскопии. Установлено, что реакция происходит в результате внешне-сферной атаки (не связанной с металлом) молекулы анилина на ион салицилальдегида, который координируется атомом металла. Эта атака приводит к образованию карбиноламина в координационной сфере металла с последующей дегидратацией данного продукта с образованием основания Шиффа (схема 3).

Установлено, что такую реакцию катализируют спирты и амины. Этот эффект объясняется синхронным переносом атома водорода в циклических промежуточных структурах, в которых вторая молекула амина, или молекула спирта, служит функциональным кислотно-основным катализатором.

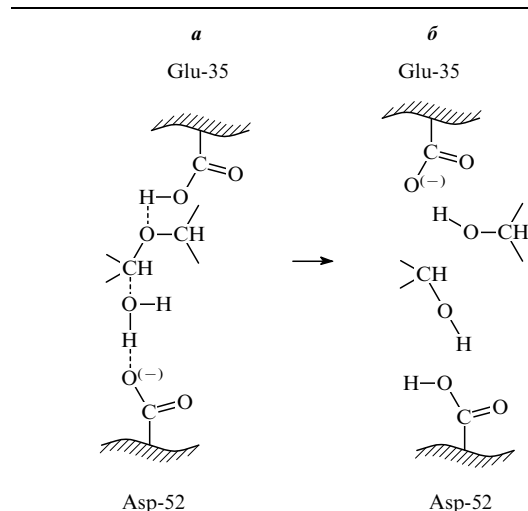
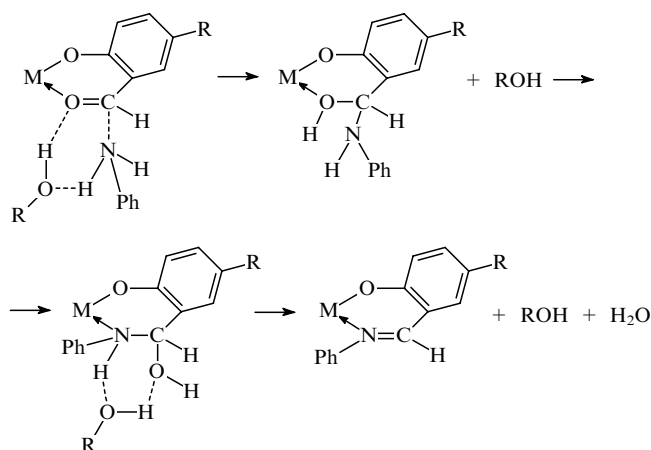


Рис. 12. Согласованный механизм гидролиза гликозидной связи полисахарида кислотно-основной парой фермента лизоцима. а — промежуточный комплекс субстрата с ферментом; б — результат реакции по согласованному механизму

Схема 3



M = Cu(II), Zn(II), Ni(II); R = H, Cl, Br, NO₂

Другими примерами реакций, протекающих в координационной сфере металлокомплексов по согласованному механизму переноса протона или атома водорода по цепи химических и водородных связей, служат образование уретана в координационной сфере комплекса Fe(acac)₂OR (где acac — ацетилацетонат- и алкоксид-анионы соответственно)^{76, 78} и образование полуацеталей из спиртов и β-дикетонатных лигандов, координированных Fe(III).^{76, 79}

По-видимому, синхронный перенос протона или атома водорода по цепи химических и водородных связей в циклических промежуточных соединениях может оказаться важным для широкого класса органических реакций, происходящих в координационной сфере металлокомплексов. Следует заметить, что структурно-организующую роль в этих процессах, по-видимому, часто играют довольно слабые внешнесферные взаимодействия,⁸⁰ благодаря которым реагирующие молекулы локализуются в координационной сфере металлокомплексов на центрах, обеспечивающих образование цепей связей, по которым осуществляется перенос протона или атома водорода. Кроме того, подобно ферментативному катализу, важная роль в переносе протона или атома водорода по таким цепям принадлежит водородным связям.

3. Согласованные механизмы в гетерогенном катализе

В гетерогенном катализе, по-видимому, также возможны согласованные механизмы. Например, в литературе обсуждается согласованный механизм для сдвига двойной связи в олефинах на бифункциональном активном центре алюмосиликата, содержащем мостиковую гидроксильную группу и основной анион решеточного кислорода (рис. 13).⁸¹ Для этого центра необходимо определенное геометрическое соответствие между структурами олефина и активного центра,

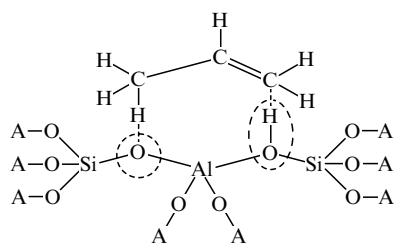


Рис. 13. Предлагаемый согласованный механизм изомеризации олефинов на алюмосиликате

чтобы осуществился согласованный механизм. В настоящее время мы не можем с определенностью утверждать, какова реальная роль структур (например таких, как изображенная на рис. 13) в гетерогенном катализе; это должно стать в дальнейшем предметом специальных исследований.

Таким образом, согласованные механизмы возможны как для биологического, так и для небиологического, гомогенного и гетерогенного катализа. Однако в ферментативном катализе согласованные механизмы, обеспечивающие более низкую энергию активации и более высокую селективность, по-видимому, встречаются значительно чаще. Это, вероятно, происходит благодаря определенному благоприятному для катализа взаимному расположению фрагментов активного центра фермента и молекул реактантов и среды в промежуточных фермент-субстратных комплексах.

Приведенные выше данные подтверждают, что такое благоприятное расположение активных центров возможно, в основном, для гомогенного и гетерогенного катализа. Следовательно, можно ожидать, что направленный синтез бифункциональных кислотно-основных центров, способных обеспечить каталитическое превращение по согласованному механизму, позволит в будущем существенно улучшить как гомогенные, так и гетерогенные кислотно-основные катализаторы.

Х. Заключение

Приведенные примеры показывают, что уже сегодня исследования на молекулярном уровне играют важную роль в совершенствовании существующих и в разработке новых практически важных катализаторов для процессов. Мы можем ожидать, что в будущем с накоплением данных о структуре и механизмах действия катализаторов работа по созданию новых каталитических систем и каталитических процессов будет все больше и больше смещаться от эмпирического поиска к целенаправленному конструированию.

На пороге XXI в. каталитическая наука и техника в самом деле предвещают переворот, который может изменить структуру промышленности будущего. Это утверждение относится прежде всего ко всей химической и нефтехимической промышленности, в которой каталитические технологии уже играют преобладающую роль. Пример с нестационарными каталитическими технологиями показывает, что даже такие традиционные процессы, как, например, производство серной кислоты, синтез аммиака, синтез метанола, конверсия метана и производство серы, возможно, будут преобразованы благодаря новым техническим решениям, вытекающим из фундаментальных исследований. В еще большей степени это относится к промышленному органическому синтезу: применение здесь новых, целенаправленно конструируемых гомогенных и гетерогенных катализаторов также предвещает революцию. Многочисленные данные, подтверждающие это предсказание, можно найти в монографии² и в обзорах Дж.А.Кузумано¹, К.С.Джона, Д.М.Кларка и И.Е.Максвелла⁶³, Й.Оно⁷¹.

Есть все основания полагать, что каталитические технологии будут постепенно приобретать все более важное значение в других отраслях промышленности, где в настоящее время они используются сравнительно мало. Наглядным примером являются каталитические технологии, которые позволяют очищать отходящие газы различных производств и продукты сгорания двигателей автотранспорта (см. обзор Дж.К.Акреса⁴). Можно ожидать, что в XXI в. транспорт, химическая и нефтехимическая промышленность, металлургия и другие отрасли, использующие химические превращения, станут во всем мире значительно более безопасными и экологически чистыми благодаря использованию каталитических технологий, которые помогут очистить отходящие газы и сточные воды.

Например, такие каталитические процессы, как горение, реакции, происходящие в топливных элементах, превращение солнечной энергии и т.д., могут широко использоваться для производства энергии в следующем столетии (см. работу В.Н.Пармона, З.Р.Исмагилова, М.А.Керженцева³⁾).

В настоящее время обсуждаются перспективы использования в металлургии вместо кокса других восстанавливающих агентов. Например, рассматриваются возможности применения синтез-газа, т.е. смеси CO₂ и H₂. Если такая замена окажется технологически возможной и экономически выгодной, каталитические технологии для производства синтез-газа могут стать важными для металлургии. Некоторые стадии гидрометаллургических процессов также, вероятно, будут интенсифицированы за счет использования катализаторов.⁸²

Катализаторы, включенные в организованные молекулярные ансамбли и другие каталитические системы, имитирующие ферменты, в будущем могут быть использованы в биотехнологиях или в качестве лекарств. Прототипы таких катализаторов обсуждаются в работе А.Е.Шиловой⁵⁾.

Таким образом, можно ожидать, что глубокие перемены, происходящие в настоящее время в каталитической науке и инженерном катализе, действительно могут сделать промышленность XXI в. значительно более эффективной, безопасной и экологически чистой.

Литература

1. J.A.Cusumano. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.1
2. *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992
3. V.N.Parmon, Z.R.Ismagilov, M.A.Kerzhentsev. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.337
4. G.J.K.Acres. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.359
5. A.E.Shilov. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.169
6. G.C.Pimental (Chairman). *Committee to Survey Opportunities in the Chemical Science, Opportunities in Chemistry*. Natl. Acad. Press, Washington, 1985; Дж.Пиментел, Кунрод. *Возможности химии сегодня и завтра*. Мир, Москва, 1992
7. Г.К.Боресков. *Гетерогенный катализ*. Наука, Москва, 1986
8. Г.К.Боресков. *Катализ. Проблемы теории и практики*. Наука, Новосибирск, 1987
9. G.M.Zhidomirov, V.B.Kazansky. *Adv. Catal.*, **34**, 131 (1986)
10. J.Sauer. *Chem. Rev.*, **89**, 199 (1989)
11. S.Beran. In *Catalysis on Zeolites*. (Eds D.Kallo, Kh.M.Minachev). Akad. Kiado, Budapest, 1988. P.30
12. K.I.Zamaraev, G.M.Zhidomirov. In *Proc. 5th Intern. Symp. on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Novosibirsk 1986. V.1*. VNU Science Press, Utrecht, 1986. P.23
13. J.Tsuji. *Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1975
14. G.Henrici-Olive, S.Olive. *Coordination and Catalysis*. Verlag Chemie, Weinheim; New York, 1977
15. J.K.Kochi. *Organometallic Mechanism and Catalysis*. Academic Press, New York, 1978
16. G.W.Parshall. *Homogeneous Catalysis*. Wiley, New York; Chichester; Brisbane; Toronto, 1980
17. A.Nakamura, M.Tsutsui. *Principles and Applications of homogeneous Catalysis*. Wiley, New York, 1980
18. C.Masters. *Homogeneous Transition-Metal Catalysis*. Chapman and Hall, London; New York, 1981
19. В.А.Лихолобов, Ю.И.Ермаков. *Кинетика и катализ*, **21**, 904 (1980)
20. V.A.Likholobov. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.67
21. J.M.Basset, J.P.Candy, A.Chopin, B.Didillon, F.Quignard, A.Theolier. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.125
22. Yu.I.Yermakov, V.A.Zakharov, B.N.Kuznetsov. *Catalysis by Supported Metal Complexes*. Elsevier, Amsterdam; New York, 1981
23. Yu.A.Ryndin, O.S.Alekseev, P.A.Simonov, V.A.Likholobov. *J. Molec. Catal.*, **55**, 109 (1989)
24. Yu.I.Yermakov, V.F.Surovikin, G.V.Plaksin, V.A.Semikolenov, V.A.Likholobov, A.L.Chuvilin, S.V.Bogdanov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **33**, 435 (1987)
25. V.A.Zakharov, G.D.Bukatov, Yu.I.Yermakov. *Adv. Polym. Sci.*, **51**, 63 (1983)
26. H.Sinh, W.Kaminsky. *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980)
27. D.G.H.Ballard. *Adv. Catal.*, **23**, 263 (1973)
28. W.Kaminsky, M.Miri, H.Sinn, R.Woldt. *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **4**, 417 (1983)
29. G.A.Somorjai. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.147
30. G.A.Somorjai. In *Proc. 8th Intern. Congr. on Catal. Berlin (West) 1984. V.1*. Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL; Basel, 1984. P.113
31. R.J.Madix. In *The Chemical Physics of Solid Surface and Heterogeneous Catalysis. V.4. Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis*. (Eds D.A.King, D.P.Woodruff). Elsevier, Amsterdam, 1982. P.1
32. P.R.Norton. In *The Chemical Physics of Solid Surface and Heterogeneous Catalysis. V.4. Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis*. (Eds D.A.King, D.P.Woodruff). Elsevier, Amsterdam, 1982. P.27
33. T.Engel, G.Ertl. In *The Chemical Physics of Solid Surface and Heterogeneous Catalysis. V.4. Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis*. (Eds D.A.King, D.P.Woodruff). Elsevier, Amsterdam, 1982. P.73, 215
34. M.Grunze. In *The Chemical Physics of Solid Surface and Heterogeneous Catalysis. V.4. Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis*. (Eds D.A.King, D.P.Woodruff). Elsevier, Amsterdam, 1982. P.143
35. В.И.Савченко. *Успехи химии*, **55**, 462 (1986)
36. A.G.Sault, D.W.Goodman. *Adv. Chem. Phys.*, **76**, 153 (1989)
37. F.J.Estrup. In *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*. (Eds R.Vanselow, R.Howe). Springer, Berlin, 1984. P.205
38. R.F.Willis. In *Dynamical Phenomena on Surfaces, Interfaces and Superlattices*. (Eds F.Nizzoli, K.-H.Rieder, R.F.Willis). Springer, Berlin, 1985. P.126
39. S.C.Ying. In *Dynamical Phenomena on Surfaces, Interfaces and Superlattices*. (Eds F.Nizzoli, K.-H.Rieder, R.F.Willis). Springer, Berlin, 1985. P.148
40. M.A.Van Hove, W.H.Weinberg, C.-M.Chan. *Low-Energy Electron Diffraction*. Springer, Berlin, 1986
41. E.L.Muetterties. *Acc. Chem. Res.*, **3**, 266 (1970)
42. G.K.Боресков. In *Proc. 8th Intern. Congr. on Catal. Berlin (West) 1984. V.3*. Verlag Chemie, Weinheim; Deerfield Beach, FL; Basel, 1984. P.231
43. А.С.Лисицын, В.Л.Кузнецов, Ю.И.Ермаков. *Кинетика и катализ*, **23**, 926 (1982)
44. А.С.Лисицын, А.В.Головин, В.Л.Кузнецов, Ю.И.Ермаков. *J. Catal.*, **95**, 527 (1985)
45. В.Л.Кузнецов, А.С.Лисицын, А.В.Головин, М.Н.Александров, Ю.И.Ермаков. In *Proc 5th Intern. Symp. on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Novosibirsk 1986. V.1*. VNU Science Press, Utrecht, 1986. P.1065

46. К.И.Замараев, Д.И.Кочубей. *Кинетика и катализ*, **27**, 1031 (1986)
47. S.J.Tauster, S.C.Fung, R.L.Garten. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 170 (1978)
48. V.L.Kuznetsov, A.V.Romanenko, I.L.Mudrakovskii, V.M.Mastikhin, V.A.Shmachkov, Yu.I.Yermakov. In *Proc. 8th Intern. Congr. on Catal. Berlin (West) 1984. V.5*. Verlag Chemie, Deerfield Beach; Basel, 1984. P.3
49. I.I.Moiseev, M.N.Vargaftic. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.91
50. M.N.Vargaftik, V.P.Zagorodnikov, I.P.Stolyarov, I.I.Moiseev, D.I.Kochubey, V.A.Likhobolov, A.L.Chuvilin, K.I.Zamaraev. *J. Molec. Catal.*, **53**, 315 (1989)
51. B.S.Balzhinimayev, A.A.Ivanov, O.B.Lapina, V.M.Mastikhin, K.I.Zamaraev. *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **87**, 133 (1989)
52. K.I.Zamaraev, V.M.Mastikhin. *Colloids and Surfaces*, **12**, 401 (1984)
53. A.A.Ivanov, B.S.Balzhinimayev. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **35**, 413 (1987)
54. M.Boudart. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.183
55. W.J.Thomas. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.251
56. L.K.Doraiswamy, B.D.Kulkarni, S.Ravi Kumar. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.289
57. G.K.Boreskov, Yu.Sh.Matros. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **25**, 551 (1983)
58. Yu.Sh.Matros. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **35**, 425 (1987)
59. Yu.Sh.Matros. *Unsteady Processes in Catalytic Reactors*. Elsevier, Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo, 1985
60. Yu.Sh.Matros. *Catalytic Processes under Unsteady-State Conditions*. Elsevier, Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo, 1989
61. Л.Н.Боброва, А.С.Носков, Ю.Ш.Матрос, Е.М.Славинская. *Химическая технология*, **5**, 80 (1989)
62. *Proc. Intern. Conf. on Unsteady-State Processes in Catalysis*. VNU Science Press, Zeist, Netherlands, 1990
63. C.S.John, D.M.Clark, I.E.Maxwell. In *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992. P.387
64. A.G.Pelmenshchikov, E.A.Paukshtis, V.S.Stepanov, K.G.Ione, G.M.Zhidomirov, K.I.Zamaraev. In *Proc. 9th Intern. Congr. on Catal. Calgary 1988. V.1*. The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988, P.404
65. A.G.Pelmenshchikov, G.M.Zhidomirov, K.I.Zamaraev. In *Proc. 8th Intern. Zeolite Conf. Amsterdam 1988. Zeolites: Facts, Figures, Future*. (Eds P.A.Jacobs, R.A.Van Santen). Elsevier, Amsterdam, 1989. P.741
66. E.Dempsey. *J. Catal.*, **33**, 497 (1974); **39**, 155 (1975)
67. B.R.Mikovsky, G.F.Marshall. *J. Catal.*, **44**, 170 (1976)
68. Г.М.Жидомиров, А.Г.Пельменчиков, Н.У.Жанпенсов, А.Г.Гребенюк. *Кинетика и катализ*, **28**, 86 (1987)
69. Н.У.Жанпенсов, А.Г.Пельменчиков, Г.М.Жидомиров. *Журн. структ. химии*, **28**, 3 (1987)
70. D.Barthomeuf. *Mater. Chem. and Phys.*, **17**, 49 (1987)
71. Y.Ono. *Perspectives in Catalysis. Chemistry for the 21st Century*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell Scientific Publ., London; Edinburgh; Boston; Melbourne; Paris; Berlin; Vienna, 1992
72. О.М.Полторах. В кн. *Матер. Всесоюз. конф. по механизмам каталитических реакций. Черногловка 1974*. (Под ред. О.В.Крылова). Ин-т хим. физики, Черногловка, 1977. С.94
73. Д.Филлипс. *Молекулы и клетки. Т.3*. (Под ред. Дж.М.Франка). Мир, Москва, 1968. С.9
74. R.P.Bell. *The Proton in Chemistry*. Chapman and Hall, London, 1973
75. P.R.Rony. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6090 (1969)
76. K.I.Zamaraev, V.M.Nekipelov, E.P.Talsi. *Catal. Lett.*, **5**, 127 (1990)
77. Е.П.Талзи, В.М.Некипелов, К.И.Замараев. *Журн. физ. химии*, **58**, 273 (1984)
78. Г.В.Нестеров, В.М.Некипелов, Ю.П.Ширков. *Кинетика и катализ*, **21**, 1238 (1980)
79. V.A.Ivanchenko, V.M.Nekipelov, K.I.Zamaraev. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **24**, 347 (1984)
80. V.M.Nekipelov, K.I.Zamaraev. *Coord. Chem. Rev.*, **61**, 185 (1985)
81. А.И.Лумпов, И.Д.Михейкин, Г.М.Жидомиров, В.Б.Казанский. *Кинетика и катализ*, **20**, 811 (1979)
82. A.S.Lisitsyn, L.B.Okhlolkova, N.I.Kuznetsova, V.A.Likhobolov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **49** (1993)

PERSPECTIVES IN CATALYSIS: VIA STUDIES ON MOLECULAR LEVEL TO NEW INDUSTRIAL CATALYSTS AND PROCESSES

K.I.Zamaraev

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax: +7(383-2)35-5756*

Within the last three decades we have witnessed a progressive shift of catalysis science from phenomenological approaches to structural and mechanistic studies on the molecular level. Molecular design is already playing an important role in development of new industrial catalysts and catalytic processes. New ideas emerging from basic research in catalysis are promising technological breakthroughs that may change the profile of chemical industry and introduce catalytic processes into many other industries where nowadays they are not widely used. This will make these industries much more safe and ecologically pure, and improve worldwide the quality of life.

Bibliography — 82 references.

Received 10th March 1993