

Физико-химические аспекты зависимости наблюдаемой константы скорости каталитической реакции от размеров частиц носителя и степени его заполнения

Э. Ф. Вайнштейн

ЭДУАРД ФРИДРИХОВИЧ ВАЙНШТЕЙН — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН). Область научных интересов: химия и физика высокомолекулярных соединений, химическая кинетика и катализ, химическая термодинамика.

117334 Москва, ул. Косыгина, 4, ИБХФ РАН, тел. (095)939-74-65.

При изучении ряда химических реакций, протекающих на нанесенных катализаторах, было обнаружено, что наблюдаемая константа скорости процесса k_n сложным образом зависит от размера частиц носителя, на которых закреплены активные центры, причем сам носитель не активен в данном процессе. Зависимость k_n от размера частиц носителя имеет, вероятно, общий характер, она реализуется в катализе на носителях различной пространственной конфигурации (линейные, поверхностные и объемные) и с различными типами активных центров.

При катализе на линейных (одномерных) носителях процесс осуществляется на растворимых полимерных цепях с закрепленными на них активными центрами [1, 2]. В качестве линейных носителей в исследованиях рассматриваемой зависимости использовались, в частности, полимеры на основе этиленоксида (полиэтиленоксид), которые хорошо растворимы в воде и во многих органических растворителях. Эти полимеры не имеют химических неоднородностей, что делает их удобными для изучения зависимости k_n от размера носителя. Характеристикой размера носителя может служить молекулярная масса (степень полимеризации), которая в первом приближении пропорциональна контурной длине молекулярной цепи (предполагается, что соотношение конформеров в цепи не зависит от размера носителя). Для устранения влияния молекулярно-массового распределения на наблюдаемую зависимость в качестве носителя в экспериментах использовались образцы с очень узким молекулярно-массовым распределением.

Если каталитический процесс протекает на поверхности (двумерный носитель), то в общем случае должна наблюдаться зависимость k_n от обоих ее размеров, причем эти зависимости в различных направлениях поверхности могут быть неодинаковыми вследствие различных структурно-геометрических параметров носителя. Поэтому, например, при жидкофазном окислении тетралина используемый в качестве активного центра Co^{2+} наносили на сферические частицы SiO_2 . Размер частиц носителя характеризовался их радиусом [3].

Трехмерными носителями являются набухшие полимерные сетки [4, 5]. В общем случае вследствие различных структурно-геометрических параметров объемного носителя k_n может зависеть от всех трех его размеров. При анализе зависимости k_n от размера носителя нами предполагалось, что частицы носителя являются сферическими, поэтому частица может характеризоваться одним размером — радиусом сферы (усредненной величиной). Обсуждаемую здесь зависимость активности для трехмерного носителя от его размеров изучали на

примере процесса гидрирования нитросоединений на палладийсодержащих анионитах типа АН-1 и АВ-17-8, строение и состав которых приведены в [4, 5].

Прежде всего отметим ряд особых ситуаций в отношении проявления структурно-геометрической чувствительности константы k_n . Если реакция в объеме не протекает, то зависимость k_n от размера частиц носителя, например, при катализе на ненабухающих полимерных сетках, аналогична зависимости, наблюдаемой при катализе на поверхности носителя. При жидкофазном катализе на твердом носителе с закрепленными цепными молекулами структурно-геометрическая зависимость k_n во многом определяется положением цепи относительно поверхности носителя. Так, если цепные молекулы закреплены одним концом на поверхности нерастворимого носителя и окружены молекулами растворителя (рис. 1), то зависимость k_n каталитического процесса от размера носителя аналогична зависимости, наблюдающейся при катализе на растворимых цепных молекулах с теми же активными центрами [6], т.е. в данном случае должны рассматриваться зависимости k_n от размера закрепленной цепи. Если же цепные молекулы лежат на поверхности нерастворимого носителя, то обсуждаемая зависимость для катализа активными центрами, находящимися на цепных молекулах, будет аналогична зависимости k_n от размеров частиц твердого носителя. Зависимости k_n от размера системы существуют, по-видимому, и в случае катализа с промежуточными вариантами расположения цепей, на которых находятся активные центры.

В наших экспериментах все исследуемые носители были практически инертны или весьма мало активны в процессе. Предполагалось, что другие реагенты, участвующие в реакции, кроме активных центров в двух- и трехмерных системах, находятся в "идеальном" растворе. При соблюдении этих условий из набора кинетиче-

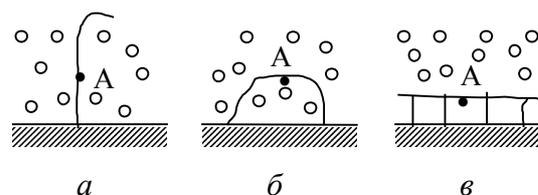


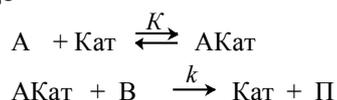
Рис. 1. Варианты возможного расположения цепных молекул, содержащих один каталитический центр А, на поверхности твердого носителя:

а — цепная молекула закреплена одним концом;
б — цепная молекула закреплена двумя концами;
в — цепная молекула лежит на поверхности носителя

ских кривых каталитических реакций, показывающих изменение концентрации реагирующих молекул во времени при различных заданных размерах частиц носителя, можно получить зависимость наблюдаемой константы скорости от размера носителя [4]. Если носитель является активным в процессе (данный вариант не рассматривается в работе), то зависимость каталитической активности от размеров системы будет более сложной.

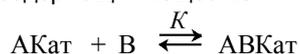
В настоящей работе рассмотрены физико-химические причины возникновения и проявления зависимости наблюдаемой константы скорости каталитического процесса от размера “неактивного” носителя и степени его заполнения (отношение количества закрепленных активных центров к максимально возможному количеству активных центров, которые могут быть нанесены на носитель). Предполагается, что строение активного центра и механизм процесса не зависят от размера носителя и степени его заполнения. Другие эффекты, проявляющиеся в каталитических реакциях и связанные с особенностями строения низкомолекулярных соединений в растворах цепных молекул или в присутствии поверхностей раздела фаз (например, ориентация молекул реагентов и диссоциация их вблизи цепных молекул или в присутствии поверхностей раздела фаз), в данной работе не учитывались [7].

Простейший механизм каталитического процесса с участием активного центра можно представить в следующем виде



где A и B — реагирующие вещества; Кат — активные центры катализатора; Π — продукт реакции.

Возможны и другие схемы каталитического процесса. Так, в случае реакции изомеризации или деструкции необратимая стадия (вторая реакция) будет реакцией первого порядка ($\text{АКат} \rightarrow \Pi + \text{Кат}$). В отношении реакций каталитического гидрирования нитросоединений было предположено [4], что на поверхности протекает дополнительная равновесная реакция второго порядка, происходящая с образованием на катализаторе промежуточных частиц, содержащих вещества A и B



с дальнейшим превращением промежуточных частиц в продукт реакции. Рассмотрение частных случаев выходит за рамки данной работы (отметим только, что оно может быть проведено аналогичным путем).

Если предположить, что равновесие в системе устанавливается значительно быстрее, чем протекает необратимая стадия, то кинетическое уравнение образования продукта реакции Π имеет вид

$$d\Pi/dt = kK [A] [B] [\text{Кат}],$$

а наблюдаемая константа скорости рассматриваемого каталитического процесса равна $k_n = kK$.

Как известно, движущей силой любых процессов, в том числе и рассматриваемых здесь, является изменение свободной энергии Гиббса реакционной системы ΔG , обусловленное как непосредственно химическими актами ΔG_x , так и изменением системы в целом ΔG_c [8]. (Под изменением системы в процессе в нашем случае понимается, например, изменение среднего квадрата расстояния между концами цепи в реакциях цепных молекул, или размера контурной длины в реакциях биологических молекул.)

В предположении об аддитивности составляющих величина ΔG равна

$$\Delta G = \Delta G_x + \Delta G_c$$

В соответствии с записанной выше схемой каталитического процесса изменение самой системы происходит дважды — на первой и второй стадиях. При этом направления изменений системы противоположны друг другу: если A и B — низкомолекулярные соединения (а именно они и рассматриваются в цитируемых работах), то на первой стадии происходит образование нового соединения с изменением подвижности молекулярной цепи или ее участка [1, 4] или образование новой поверхности [3] (константа K), а на второй — возвращение к исходному катализатору (константа k). Поскольку величина k_n представляет собой произведение константы скорости и константы равновесия, то их вклады в процесс (точнее, в ΔG) должны записываться с противоположными знаками.

Влияние длины растворенной “неактивной” цепи с нанесенными на нее активными центрами на k_n связано с возникновением “неравновесных” конформаций цепи, обусловленных изменением наблюдаемой локальной жесткости цепи на участке, где осуществляется реакция, и более медленным достижением равновесия всей вновь образованной цепи (достижением среднего квадрата расстояния между концами цепи R^2) [1].

Образование новой поверхности, а именно так следует рассматривать образование промежуточного комплекса АКат при катализе на поверхности раздела фаз (предполагается, что исходная и образующаяся поверхности абсолютно жесткие), характеризуется поверхностным натяжением σ , т. е. поверхностной энергией, отнесенной к единице вновь образованной поверхности. При оценке каталитических свойств искомого величина ψ — среднее молярное изменение свободной поверхностной энергии, требуемое для переноса одного моля молекул из раствора на поверхность — относится не к единице вновь образованной поверхности, а к поверхности одного моля реагирующего вещества. Если поверхностное натяжение катализатора и/или промежуточного комплекса АКат удастся измерить независимо (в отсутствие каталитического процесса), то можно оценить поверхность, занимаемую одним молем вещества. Очевидно, что зависимость ψ от размера поверхности твердого носителя аналогична зависимости σ от размера поверхности частиц. Тогда можно записать следующее уравнение зависимости поверхностного натяжения катализатора от размеров частиц носителя (радиуса сферы r) [9]

$$\psi = \psi_0 (1 - 2\delta/r) \quad (1)$$

где δ — постоянная, равная толщине поверхностного слоя; ψ_0 — среднее молярное изменение поверхностной свободной энергии на плоской поверхности раздела фаз.

Уравнение (1), по-видимому, можно рассматривать как два первых члена разложения в ряд экспоненциальной функции [10]. Тогда

$$\psi = \psi_0 \exp(-2\delta/r)$$

Зависимости наблюдаемой локальной жесткости a_n молекулярной цепи заданного строения (одномерный носитель) и поверхностного натяжения (двумерный носитель) от размера(ов) системы являются гладкими функциями (рис. 2 и 3), стремящимися к пределу при стремлении размера(ов) системы к бесконечности (к плоской границе раздела фаз) [8, 9]. Возможные виды

зависимостей ψ и ψ' (поверхностная энергия, отнесенная к образованию одного моля комплекса АКат) от размера носителя (радиуса сферы) аналогичны зависимостям, представленным на рис. 3. Поскольку k_n зависит от разности мольных поверхностных натяжений активированного комплекса и исходного катализатора (причем обычно в катализе энергия образования активированного комплекса А...Кат ниже энергии образования связи при формировании активных центров), то наиболее часто должна реализовываться S-образная зависимость $k_n - r$, что и наблюдали в работе [3] (рис. 4).

Предельное (минимальное) значение локальной жесткости a_0 цепных молекул любого строения характеризуется "свободным вращением" связей цепи (энтропия цепи, отнесенная к связи, равна R), в то время как предельное значение поверхностного натяжения (плоская граница раздела фаз) ψ_0 определяется строением конкретных веществ, образующих поверхность. Изменения величин a_n и ψ начинают наблюдаться с определенных размеров системы. Так, с точностью до первых членов разложения ряда $\psi(\sigma) = 0$ при $r = 2\delta$. Значение a_n при малых размерах цепи стремится к бесконечности.

Значения ΔG_c для полимерных и низкомолекулярных

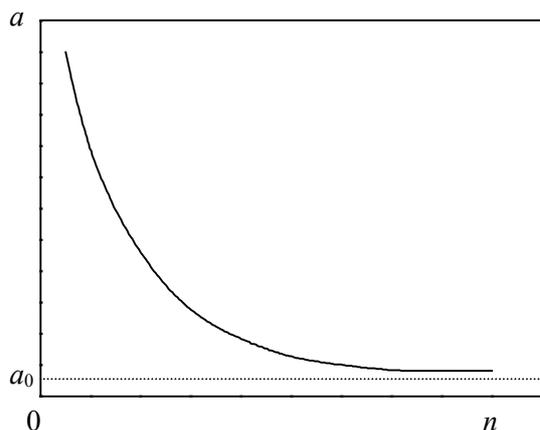


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой локальной жесткости от длины цепи (числа мономерных звеньев n).

a_0 — локальная жесткость цепи при "свободном вращении" связей

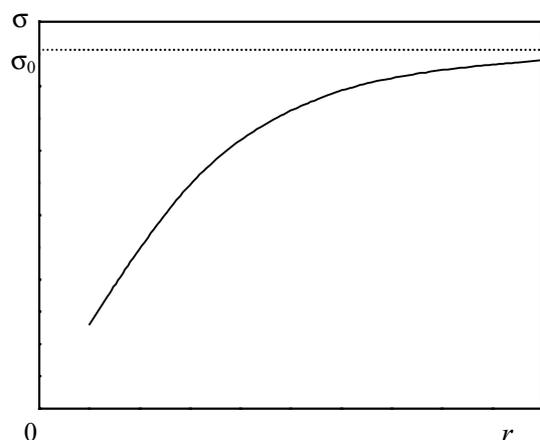


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения от размера (радиуса) частиц r .

σ_0 — поверхностное натяжение на плоской границе раздела фаз

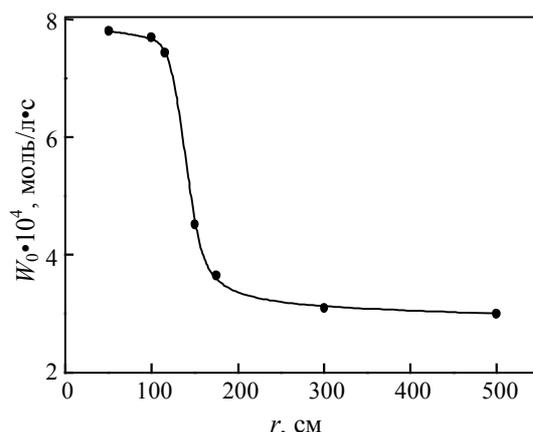


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой начальной скорости жидкофазного окисления тетрагидронафталина от размера частиц катализатора $\text{Co}^{2+}/\text{SiO}_2$ [14]

носителей близки к нулю (принцип П. Флори) [11]. Из этого вытекает следующее положение. Поскольку в химическом процессе, в том числе и каталитическом, рассматриваются разности свободных энергий образования конечного и начального состояний (изменения свободных энергий процесса), то значения k_n реакций при очень малых и бесконечно больших длинах цепей (одномерные системы) близки (для бесконечно больших цепей исходная и реагирующая цепь характеризуются "свободным вращением"), а при катализе на твердых поверхностях эти значения различаются. При малых размерах поверхности носителя ΔG определяется ΔG_x , т.е. значения k_n в обоих случаях (одномерная и двумерная системы) определяются только химическими составляющими. При больших размерах поверхности твердого носителя (двухмерная система) значения k_n определяются химической составляющей и разностью мольных поверхностных энергий конечного и начального состояний. Это позволяет определить значение этой разности, сравнивая значения k_n в пределах, стремящихся к нулю и к бесконечности.

Выражение для k_n каталитической реакции на поверхности можно записать в виде:

$$k_n = k_x \exp[-\psi_0/RT \exp(-2\delta/r)] \times \exp[-\psi_0 r/RT \exp(-2\delta/(r + \epsilon))] \quad (2)$$

где k_x — наблюдаемая константа скорости, обусловленная химической составляющей процесса; ϵ — увеличение размера системы при образовании промежуточного комплекса АКат; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. Индексом "" обозначены величины, относящиеся к комплексу АКат.

Значение ϵ не намного меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [12], поскольку для каталитического процесса энергии образования АКат не велики.

Для оценки постоянных параметров уравнения (2) целесообразно перейти к зависимости $\ln k_n$ от r .

$$\ln k_n = \ln k_x - \psi_0/RT \exp(-2\delta/r) + \psi_0 r/RT \exp[-2\delta/(r + \epsilon)] \quad (3)$$

В случае катализа на цепных молекулах (одномерная система) уравнение (3) упрощается (ϵ близко к 0, поскольку изменение толщины молекулы при образовании промежуточного комплекса АКат пренебрежимо

мало по сравнению с длиной цепи). Оценка значений параметров уравнения (3) по экспериментальной зависимости k_n от размера цепной молекулы при условии предварительного определения k_x и $(\psi_0 - \psi_0^*)$ дана в ряде математических пособий по подбору эмпирических уравнений (см., например [10]).

Зависимость k_n от размера носителя при катализе в набухших полимерных сетках, как и при катализе на растворимых цепных молекулах, также можно объяснить эффектом “неравновесных” конформаций [1]. Именно этим, вероятно, объясняется возможность резкого увеличения k_n при набухании полимерной сетки. Эффект осложнен не только растяжением участков цепей между узлами разветвления вследствие набухания, но и перестройкой системы в целом (перемещение отдельных участков цепей между химическими сшивками относительно друг друга). Поэтому, как и для реакции катализа цепными молекулами, зависимость k_n от размера системы имеет экстремальный характер, но она более растянута после достижения экстремума. При относительно большой длине участков цепей между сшивками локальное утолщение участков цепи в месте образования промежуточного комплекса АКат можно не учитывать, поскольку оно мало по сравнению с длиной участков между химическими сшивками.

Параметры уравнения, описывающего зависимость каталитической активности в реакциях в набухших сетках от размера носителя, аналогичного уравнению (3), можно оценивать по такому же методу, как в случае катализа на цепных молекулах [1]. Рассмотрение зависимости k_n от длины участков цепей между сшивками и от их распределения в образце выходит за рамки данной статьи. Можно лишь предположить, что при одинаковой длине всех участков цепей между сшивками эта зависимость качественно аналогична зависимости k_n от длины цепи при катализе на растворимых цепных молекулах [1], хотя и осложнена растяжением полимерной сетки вследствие ее набухания. Если в набухшей сетке существует распределение по длинам участков между химическими сшивками, то зависимость k_n от размера сетки имеет более сложный характер, поскольку в этом случае накладывается еще влияние зависимости растяжения участков цепей при набухании от их распределения и зависимости активности каталитических центров от длины участков.

При катализе в набухших полимерных сетках зависимости k_n от размера системы, изложенные в [1, 8], имеют куполообразный вид как и в случае линейных носителей (рис. 5) [4].

Особенности протекания каталитического процесса в набухших сетках аналогично катализу на цепных молекулах определяются эффектом “цепи” [8], под которым понимается изменение реакционной способности или равновесия системы вследствие изменения локальной жесткости a_n прореагировавшего участка, приводящее к изменению формы всей цепи, характеризуемой изменением R^2 .

Как следует из работ [1—6], зависимость k_n от размера(ов) носителя наблюдалась в определенном интервале размеров [1—6] (для случая очень малых размеров отсутствуют экспериментальные данные, при очень больших размерах величина k_n слабо зависит от размера частиц носителя).

Для каталитических реакций на поверхности, как и для реакций в растворах, при определенных внешних условиях и параметрах системы на поверхности термодинамическая возможность возникновения процесса определяется критерием $\Delta G = 0$. Термодинамические

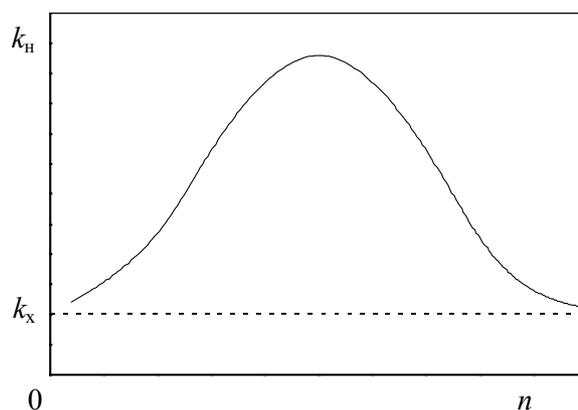


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости k_n от длины цепи l (одномерная система)

причины возникновения химических процессов в растворе подробно изложены в [13]. Каталитический процесс на поверхности и в набухших сетках при данной форме зависимости k_n от размера носителя l может возникать (при наличии кинетических возможностей протекания процесса) при уменьшении l (ниже $l_{\text{мин}}$), т.е. реакция при заданных условиях может начаться при размере ниже значения l , при котором $\Delta G = 0$. Так, экспериментально наблюдалось возникновение процесса гидрирования нитронафталина в 1-гептаноле при размельчении частиц носителя с начальным диаметром 500 см в 5—7 раз.

Зависимость k_n каталитического процесса от степени заполнения поверхности η при постоянном размере образца может быть обусловлена взаимодействием рядом расположенных активных центров катализатора или влиянием активного центра на промежуточное соединение АКат (аналогично эффекту “соседних групп” в реакциях цепь — низкомолекулярное соединение [15]). Очевидно, что с ростом степени заполнения (с увеличением количества активных центров на носителе постоянного размера) проявление эффекта “соседних групп” будет усиливаться, причем возможно как увеличение, так и уменьшение реакционной способности каталитической системы. В случае отсутствия изгиба молекулярных цепей, например, при катализе на абсолютно жесткой поверхности, эффект, обусловленный влиянием активного центра на соседнюю группу, может быть основным.

При оценке зависимости k_n от величины η при катализе на растворимых цепных молекулах и набухших сетках следует также учитывать изменение локальной жесткости цепи a_n , связанное как с взаимодействием между активными центрами, так и с зависимостью a_n от η цепей (участков цепей между химическими сшивками) [1] и часто оказывающее более сильное влияние на k_n , чем эффект “соседних групп”.

Для катализа на твердых плоских поверхностях и бесконечно больших цепных молекулах в случае отталкивания рядом расположенных активных центров друг от друга и при малых степенях заполнения η константа скорости k_n в начальный период реакции слабо зависит от η , а затем, вероятно, снижается с ростом η . Если имеет место притяжение рядом расположенных активных центров (без образования локальных соединений, изменяющих механизм процесса), то k_n будет, вероятно, уменьшаться с увеличением η , причем скорость изменения k_n (производная $dk_n/d\eta$) будет уменьшаться с ростом η . По-видимому, возможно и увеличение k_n вследствие

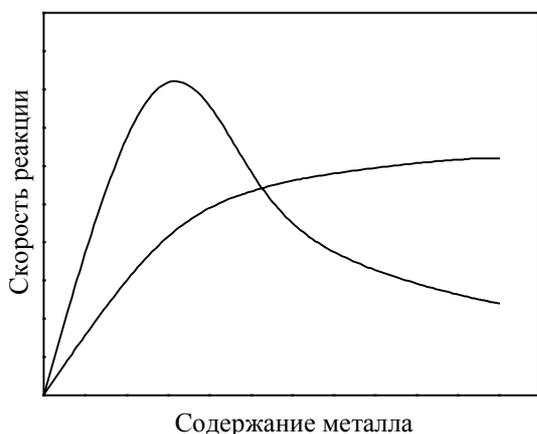


Рис. 6. Виды зависимостей скорости катализируемой реакции от содержания металла в полимерной матрице [4]

положительного влияния “соседних групп” на образование АКат.

При уменьшении локальной жесткости цепи a_n в месте реакции по сравнению с a_n исходных цепей ограниченного размера вследствие уменьшения изменения (производная $da_n/d\eta$) гибкости цепи с возрастанием η (увеличением числа активных центров на носителе) значение k_n будет снижаться по функции, стремящейся к пределу, при $\eta \rightarrow 1$. Если особенности протекания реакции определяются только эффектом “цепи”, то $k_n > k_x$. В случае увеличения a_n активного центра по сравнению с a_n исходного носителя (данное соотношение не выгодно для каталитических процессов, поскольку тогда k_n будет меньше k_x) константа k_n будет возрастать с ростом η , причем рост (производная) будет увеличиваться. Напомним, что для цепей бесконечно большого размера (полимеры) может существовать интервал η (вплоть до $\eta = 1$), при котором k_n не зависит от степени заполнения катализатора.

Поскольку с ростом степени химического превращения константа скорости k_n снижается, а концентрация АКат возрастает, то в соответствии с рассматриваемой схемой наблюдаемая скорость процесса может иметь экстремальный характер (рис. 6), что и было обнаружено в ряде работ [16, 17].

Таким образом, использование “неактивного” носителя соответствующего размера позволяет увеличить активность каталитического центра в десятки и более

раз, при этом степень заполнения носителя активными центрами должна быть оптимальной. В ряде случаев при необходимости использования в катализе активных компонентов, стоимость которых относительно высока, наиболее экономически выгодным может быть малая степень заполнения носителя даже при снижении скорости процесса. По-видимому, применение в качестве носителей набухающих полимерных сеток или растворимых цепных молекул позволяет увеличить реакционную способность активных центров в большей степени по сравнению с ростом реакционной способности аналогичных центров, расположенных на поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артемов А.В., Вайнштейн Э.Ф. Рос. хим. ж. — Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1998, т. 42, № 3, с. 78.
2. Артемов А.В., Вайнштейн Э.Ф. Ж. прикл. химии, 1987, № 7, с. 1578.
3. Артемов А.В. Автореф. дис. ...докт. хим. наук. Москва, ГАНГ, 1994, с. 25.
4. Ключев М.В., Вайнштейн Э.Ф. Металлсодержащие полимеры — особый тип катализаторов, Иваново, РАН, 1999, с. 158.
5. Ключев М.В. Дис. ... докт. хим. наук. Москва, ГАНГ, 1991.
6. Тюленин Ю.П., Селезнев В.А., Вайнштейн Э.Ф., Артемов А.В. Тр. IV межд. симп. по гетерогенному катализу, Варна, 1983, с. 105.
7. Вайнштейн Э.Ф. Конструкции из композиционных материалов, 1999, № 2, с. 46.
8. Вайнштейн Э.Ф. Автореф. дис. ...докт. хим. наук. Москва, ИХФ АН СССР, 1981, с. 32.
9. Копытин В.С. Дис. ... канд. физ. - мат. наук. Москва, ИХФ АН СССР, 1987, с. 199.
10. Бронштейн И.М., Семендяев К.А. Справочник по математике. М.: Наука, 1986.
11. Flory P.J. J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 3354.
12. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М.: Наука, 1955.
13. Вайнштейн Э.Ф. Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Химия и химическая технология, 1993, т. 36, № 9, с. 35.
14. Ключев М.В., Насибуллин А.А. Кинетика и катализ, 1990, т. 31, № 4, с. 987.
15. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Наука, 1978, с. 343.
16. Ивлева И.Н., Помогайло А.Д. и др. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 5, с. 1282.
17. Ключев М.В., Миронова Л.В. и др. В кн: Вопросы кинетики и катализа. Иваново, ИХТИ, 1987, с. 78.