



САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
SAMARA UNIVERSITY

***Актуальные направления
развития каталитической
химии***

Проф. Буланова А.В.

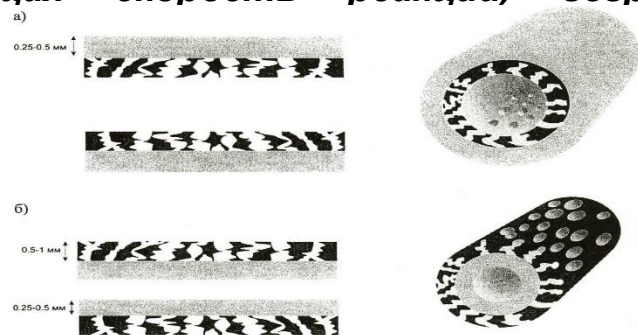


Среди актуальных направлений развития каталитической химии, связанных со способами осуществления каталитических реакций, следует отметить три сравнительно новых типа катализа: **мембранный, межфазный и бифазный.**

Мембранный катализ основан на избирательном переносе через катализатор, как через мембрану, одного из веществ, участвующих в реакции. **Мембраной** может служить либо сам катализатор или какой-либо пористый материал с нанесенным на него каталитически активным веществом.

Монолитные мембранные катализаторы (ММК) обычно представляют собой металлическую фольгу или тонкостенную трубку. Для реакций с участием водорода **ММК служат Pd и его сплавы, с участием кислорода - Ag.**

При этом водород или кислород, пропускаемые с одной стороны ММК, проникают через катализатор в атомарной форме, активной для присоединения к молекулам, адсорбированным на противоположной поверхности катализатора. В результате этого увеличивается общая скорость реакций, возрастает селективность катализатора в реакциях одного гидрирования или окисления.



Изображение подложки с нанесенной металлической пленкой (а) металл надет снаружи на крупнопористую подложку (б) металл внутри крупнопористой подложки

Рис. 2



Пористые мембранные катализаторы (ПМК) обычно представляют собой пористые пластины или трубки, у которых поверхностный слой или весь объем каталитически активен (рис. 1)



Рис. Схема работы ПМК с нанесенным слоем катализатора

В отличие от монокаталитических катализаторов ПМК не обеспечивают подведения атомарного реагента в зону реакции, но позволяют подавать большие количества газообразного реагента или более равномерно распределять его в жидком.

Преимущество мембранного катализа перед обычным обусловлено также избирательным переносом энергии, необходимой для реакции. Если реакция на одной из поверхностей катализатора сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы, то на другой поверхности становится возможной реакция с возрастанием энергии Гиббса.



Межфазным катализом (МФК) называют ускорение реакций между химическими соединениями, находящимися в различных фазах. Как правило, это реакции между солями, растворенными в воде или присутствующими в твердом состоянии, с одной стороны, и веществами, растворенными в органической фазе, – с другой, т.е. **процесс, идущий в гетерогенных условиях**. В отсутствие катализатора такие реакции обычно протекают медленно и неэффективны или не происходят вообще. Использование перемешивания не дает желаемого эффекта.

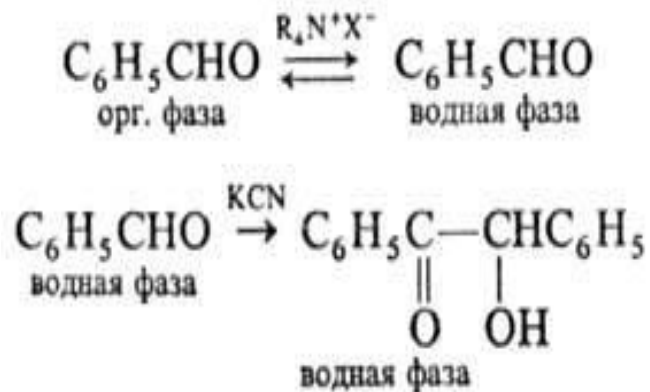
В качестве катализаторов (переносчиков) в системах «жидкость – жидкость» используют четвертичные аммониевые, фосфониевые или арсониевые соли, а в системах «жидкость – твердое тело» – макроциклические комплексоны: краун-полиэфиры, криптанды и пр. **Наибольшее распространение получили катализаторы межфазного переноса такие как: тетрабутиламмоний иодид (ТБАИ), тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ), тетрабутиламмоний би-сульфат (ТБАБС, "катализатор Брэндстрема"), бензилтриэтиламмоний хлорид (ТЭБАХ, "катализатор Макоши"), триоктилметиламмоний хлорид (ТОМАХ, "катализатор**

Старкса").

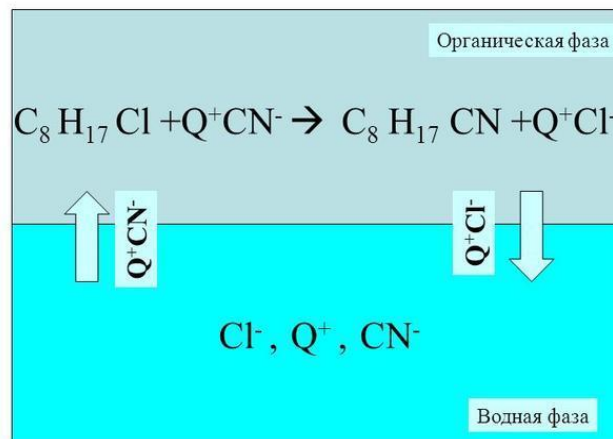




Межфазный катализ



Межфазный (phase-transfer) катализ



Q^+ (R_4P^+ ...) - межфазный катализатор





Бифазный катализ – сравнительно новый тип осуществления каталитических реакций, разработанный на рубеже XX и XXI вв. - **катализ в среде ионных жидкостей** (жидкости, содержащие только ионы).

В большинстве промышленных процессов основного и тонкого органического синтеза, так же как и в нефтехимии, необходимы новые подходы к решению существующих экономических и экологических проблем, связанных с большими энергетическими затратами и загрязнением окружающей среды. Достижения последних лет в химии расплавов смесей органических и неорганических солей, которые принято называть "**ионными жидкостями**" или "**низкотемпературными расплавами солей**", могут частично решить упомянутые выше проблемы.

Новый класс жидкостей, **ионные жидкости**, был открыт в конце XIX в. Первая публикация вышла в 1888 г. В ней С.Габриэль сообщал о нитрате этаноламмония, который имеет температуру плавления 52–55 °С. В 1914 г. П. Вальден получил первую ионную жидкость с температурой плавления ниже комнатной: нитрат этиламмония $[\text{EtNH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$, который имеет температуру плавления 12°С. В 1951 г. Ф. Харли получил ионные жидкости из хлороалюминатов, которые использовал для электроосаждения алюминия. В 1981 г. хлороалюминаты впервые были использованы как растворители и катализаторы одновременно, для проведения реакции Фриделя — Крафтса. В 1990 г. нобелевский лауреат И. Шовен применил ионные жидкости для двухфазового катализа. Прорыв в исследовании наступил в 1992 г., когда Дж. Вилкес и М. Заворотко сообщили о получении первых ионных жидкостей, устойчивых к воздуху и влаге — солей имидазолия с анионами $[\text{BF}_4]^-$ и MeCO_2^- .



Вначале кислые ионные жидкости рассматривали как эффективные катализаторы Фриделя-Крафтса (электрофильного замещения в ароматическом кольце), в то время как расплавы фосфониевых галогенидов успешно использовали для реакций **нуклеофильного замещения** в ароматическом кольце. В дальнейшем было показано, что ионные жидкости являются эффективными катализаторами многих процессов переработки углеводородов, таких как олигомеризация, алкилирование, диспропорционирование и др.

Осуществляется каталитическая реакция следующим образом:

в реакторе при $T_{\text{комн.}}$ находятся две фазы: раствор реагента в воде и раствор катализатора в ионной жидкости. При увеличении температуры образуется 1 фаза – идет реакция.

По окончании реакции температура снижается и снова в реакторе 2 фазы: раствор продукта в воде и раствор катализатора в ионной жидкости. Использование ионных жидкостей, как и сверхкритических растворителей, позволяет резко уменьшить вредные выбросы.



Катализ в среде сверхкритических растворителей

В последние годы получили распространение исследования каталитических реакций в среде сверхкритических растворителей, чаще всего в среде углекислого газа, находящегося в сверхкритическом состоянии (ρ

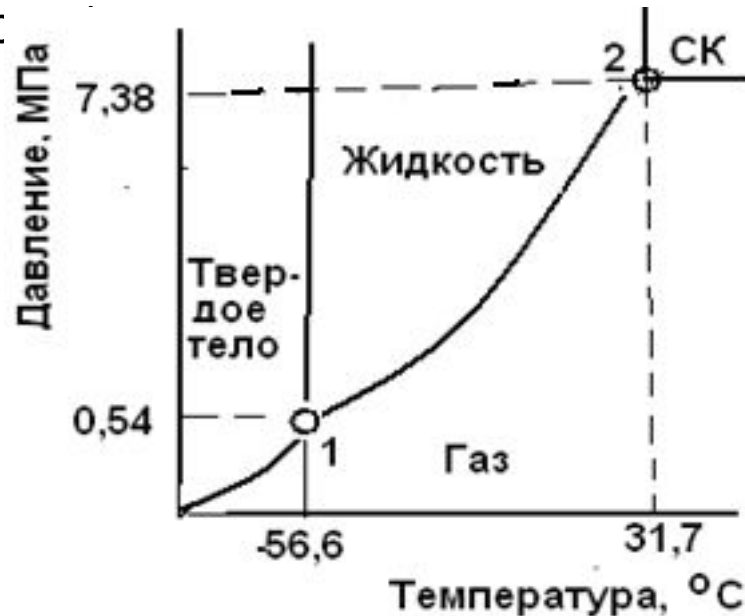


Рис. 11.3. Фазовая диаграмма диоксида углерода:

- 1 - точка равновесия «твердое тело – жидкость – газ» (тройная точка),
- 2 - критическая точка, СК - область сверхкритического состояния.



Применение СК-СО₂ в качестве растворителя имеет следующие преимущества:

- отлично смешивается с водородом;*
- физиологически не вызывает опасений, стерилен и бактериостатичен;*
- негорюч и не является взрывчатым веществом, следовательно, в технологическом цикле нет необходимости в специальных устройствах против возгорания и взрыва;*
- безопасен для окружающей среды, не дает сточных вод и отработанных растворителей, тем самым, исключая обычные дополнительные расходы;*
- для производственных целей может быть получен в больших количествах.*

Применение сверхкритических растворителей в катализе, с одной стороны, может привести к повышению активности и селективности катализаторов, с другой – к сбережению окружающей среды, поскольку в процессе не используются органические растворители и даже вода.



«Умные» катализаторы – это металлокомплексные катализаторы, в которых металлокомплекс связан с молекулой олигомера.

Преимущество таких катализаторов состоит в том, что их растворимость в реакционной среде меняется с температурой: при температуре реакции – **они растворимы, т.е. работают как гомогенные катализаторы, а при снижении температуры растворимость уменьшается и они выпадают в осадок, т.е. приобретают преимущества гетерогенных катализаторов.**



В последние годы наблюдается тенденция перехода от однокомпонентных катализаторов простого состава к сложным многокомпонентным и полифункциональным.

***Полифункциональные катализаторы** имеют на поверхности участки, различающиеся по характеру каталитического действия.*

*На полифункциональных катализаторах в одном аппарате **за один проход реакционной смеси осуществляется ряд последовательных химических превращений** и часто, особенно в случае неустойчивости промежуточных веществ, достигается лучший выход целевого продукта по сравнению с раздельным проведением процесса с помощью монофункциональных катализаторов.*

Полифункциональным является катализатор Лебедева для получения дивинила из этилового спирта, алюмоплатиновый катализатор для производства высокооктановых бензинов.



Объём мирового производства катализаторов составляет не менее 200 тыс. т/год;

выпускается около 250 основных типов катализаторов, каждый тип включает ряд разновидностей;

между однородными по назначению катализаторами, производимыми в различных странах или разными фирмами, имеются определённые различия, особенно между катализаторами новых процессов;

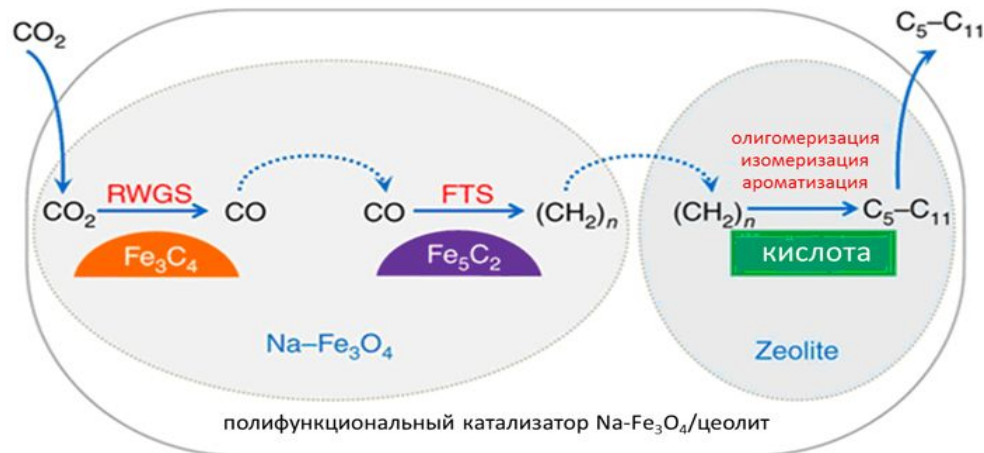
повсеместно наблюдается концентрация производства катализаторов.

Создаются крупные катализаторные фабрики и цехи, позволяющие улучшить качество продукции, механизировать и автоматизировать производство, а сами катализаторы, производившиеся ранее только для потребления внутри предприятий, стали поступать как товарные продукты на внутренние и международные рынки.



ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ

Реакция гидрирования углекислого газа (CO_2) над полифункциональным катализатором $\text{Na-Fe}_3\text{O}_4$ /цеолит протекает в три этапа. На первом этапе CO_2 восстанавливается до монооксида углерода (CO) в ходе реакции обратимой конверсии водяного пара (RWGS, Reverse water gas shift). На втором этапе осуществляется гидрирование CO до непредельных соединений (альфа-олефинов) по механизму Фишера–Тропша (FTS, Fischer–Tropsch shift; см. Fischer–Tropsch process). На третьем этапе кислотно-катализируемые реакции олигомеризации, изомеризации и ароматизации приводят к образованию смеси углеводородов, состав и свойства которой соответствуют бензиновой нефтяной фракции. Рисунок из обсуждаемой статьи в *Nature Communications*





САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
SAMARA UNIVERSITY

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ

По желанию – личные контактные
данные автора,
телефон,
e-mail

ул. Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086
Тел.: +7 (846) 335-18-26 , факс: +7 (846) 335-18-36
Сайт: www.ssau.ru, e-mail: ssau@ssau.ru