



Работа с катализатором



ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИРОДА

Кандидат химических наук
О.О.Максименко

*Нормальные герои
Всегда идут в обход...*

Песенка Бармадея
из фильма «Айболит-66»

Сила каталитическая

Как это все-таки здорово — естественно-научный подход к жизни! Если ученые сталкиваются с каким-то непонятным явлением, они придумывают ему название — будь то флогистон или каталитическая сила, придумав же, не пляшут вокруг него ритуальные танцы, а пытаются изучить. И, по мере изучения, приспособить к делу. Что такое загадочный флогистон, оказавшийся в конечном счете газом кислородом, естествоиспытатели в основном выяснили. С каталитической же силой исследователи с веселым, будто из детской считалки, названием «каталитики» продолжают разбираться. Впрочем, всерьез они приступили к этому объекту не так уж давно. Если не считать интуитивного использования биологических катализаторов — ферментативного брожения (хлеб, вино, пиво и сыры — как раз персонажи этой оперы) да единичных открытий XVII–XVIII веков, то серьезное химическое изучение явления катализа ученые начали сравнительно недавно, примерно во времена Наполеона.

Началом этой отдельной области химии принято считать опыты Дж.Пристли, который еще в 1778 году обнаружил, что пары этанола, пропущенные через горячую глиняную курительную трубку (малый джентльменский набор в химической лаборатории, ясное дело!), разлагаются на этилен и воду. Чуть позже К.Шееле открыл этерификацию карбоновых кислот спиртами в присутствии минеральных кислот, в начале XIX века К.С.Кирхгоф описал превращение крахмала в сахар в присутствии разбавленной серной кислоты, затем было открыто каталитическое действие платины — и пошло-поехало.

Наконец, в 1835 году неутомимый универсал Я.Берцелиус обобщил множество накопившихся к тому времени фактов о реакциях, протекающих под влиянием «третьих лиц», но в них не участвующих. И придумал прочно прижившееся название «катализ» (от греческого, конечно же, слова *katálysis*, то есть разрушение). А ту самую, загадочную силу, которая заставляет идти реакции, в других условиях не идущие, или ускоряет реакции медленные и в существовании которой он убеждался на основании многочисленных опытов, Берцелиус назвал «каталитической силой».

Предъявленный таким образом ученому сообществу новый непонятный феномен, захватил умы лучших химиков того времени, и с тех пор ученая братия немало поняла про это загадочное явление.

Несмотря на огромный, по сравнению с позапрошлым веком, объем знаний о катализе, тайн в этом явлении для человека пока, по-видимому, больше, чем открытий. Секретом остается главное: нет ответа на вопросы, будет ли то или иное вещество обладать ка-

Художник Н. Крашчин

талитической силой и каким должно быть соединение, чтобы стать катализатором в том или ином процессе.

По меткому выражению профессора московского университета Б.В.Романовского, сегодня одного из ведущих отечественных катализаторов, современный катализ в значительной мере остается скорее искусством, чем наукой, поскольку интуиция и эксперимент пока обгоняют в этой области теорию с ее неотъемлемым признаком — предсказательной способностью. Что, впрочем, только прибавляет катализу привлекательности, заставляя исследователей вновь и вновь пытаться проникнуть в тайну каталитической силы. Кстати говоря, весьма небезуспешно — за открытия в области катализа было получено шесть Нобелевских премий. Не всякая сравнительно узкая область науки может похвастаться таким количеством выдающихся открытий! А полученным знаниям находят успешное применение: от 70 до 90%, по разным оценкам, химических производств в мире используют катализаторы.

Итак, современные представления о катализе сводятся к следующему (разумеется, в самом упрощенном варианте). Есть исходные вещества (или одно вещество, это не суть важно). В принципе атомы, образующие исходные молекулы, можно переставить так, что в продукте они будут связаны между собой иными, даже более прочными связями. То есть внутренняя энергия системы исходных веществ выше, чем энергия системы, состоящей из атомов после «перестановки».

Химическая реакция превращения исходных реагентов в продукты могла бы пройти, но что-то мешает. При описании трехмерной энергетической картины каталитической реакции используют такие образы — «долина исходных веществ», «долина продуктов». Между ними — хребет, энергетический барьер. Он не подпускает атомы настолько близко друг к другу, чтобы они могли поменяться местами и образовать новые, более прочные связи. И перепрыгнуть хребет просто так не получается. А катализаторы оказываются теми самыми проводниками, которые позволяют найти обходной путь — перевал с высотой поменьше. Там, на перевале, катализатор образует промежуточный активированный комплекс, один сразу или несколько последовательно, и соединяет в конце концов атомы исходных веществ между собой в ином, нужном исследователям сочетании. Потом он позволяет молекулам новых соединений благополучно скатиться в долину продуктов, а сам удаляется, чтобы соединить новые пары, в идеале — оставшись неизменным. В реальности,

правда, он оказывается изрядно подпорченным каталитическими ядами и прочими невзгодами.

Конечно, это самое примитивное изложение теории катализа. Впрочем, в нашу задачу и не входит написать подробный реферат по теме. Зато мы расскажем о новых, порой весьма хитроумных способах, придуманных российскими учеными, чтобы заставить химическую реакцию идти в нужном направлении — пусть по обходному пути, но зато в нужную долину.

Лирическое отступление о сверхмалых формах

Так выглядит кластер Ag_8S_3 по данным ученых из Центра фотохимии РАН



Согласно современным представлениям, главная часть катализатора — активный центр. В каждом случае он устроен по-своему, однако у всех центров есть общее качество: любой из них охотно взаимодействует с одной из молекул, которые участвуют в реакции, и переводит ее в некое промежуточное активное состояние. Как центр это делает — никто доподлинно не видел, но результат действия известен: реакция ускоряется. Ученые-катализаторы считают, что активный центр представляет собой что-то вроде выступа на поверхности катализатора, причем этот выступ состоит из считанных атомов. А остальные многие тысячи атомов окружающего материала служат не более чем подложкой. Отсюда следует и непредсказуемость в поведении катализатора — имеет значение не только его химический состав, но и способ приготовления. Поэтому многие теоретики возлагают большие надежды на нанотех-



нологии — умея синтезировать множество мелких частиц одинакового размера, можно делать в чистом виде активные центры. Да и другие достоинства есть у малых частиц, число атомов в которых можно пересчитать по пальцам. Просвещенный читатель, конечно, уже догадался, что речь идет о кластерах.

Вот что пишет академик А.Л.Бучаченко в своей книге «Химия как музыка» (кстати, в этой книге приведен неплохой обзор свойств кластеров, которым мы и воспользуемся в своем повествовании): «Перспективы кластерного катализа сильно превосходят достигнутое: это айсберг, основная часть которого еще не освоена». А перспективы эти связаны как с огромной поверхностью очень маленьких частиц, так и с тем, что кластер можно настроить на заданную реакцию. Вот яркие примеры: атом рения с метаном не реагирует, а кластер из трех атомов — вполне активен. Кластеры кобальта вызывают диссоциацию молекулы водорода, если в них 3–5 или 10–18 атомов, а при числе атомов 6–9 они абсолютно инертны. Скорость диссоциации молекулы азота на кластере нитрида с числом атомов 4–6 или 12–14 почти в тысячу раз больше, чем при 8, 10 и 16 атомах. Линейные трехатомники меди и никеля не реагируют с водородом и метаном, а треугольники — вполне активны. Даже золото в кластерном виде теряет свое благородство: его кластеры с 8, 11, 16 или 18 атомами катализируют превращение угарного газа в углекислый. Такой размерный эффект в общем-то не удивителен. Во-первых, соизмеримость числа атомов, которые лежат на поверхности частицы, с теми, что заключены в ее объеме, создает дисбаланс меж-атомных потенциалов. Поэтому в кластере могут сосуществовать разные кристаллические решетки (такие кластеры называют кентаврами), и на поверхности оказываются совершенно различные грани и ребра кристаллических решеток. А ведь именно один-единственный узор в расположении атомов на поверхности активного центра и позволяет подготовить молекулу конкретного вещества к последующей химической реакции. Во-вторых, обобществленные электроны атомов кластера оказываются в потенциальном ящике, на стенках которого имеется резкий скачок электрического потенциала. В результате электронные состояния в кластере совсем не такие, как в больших частицах, которые можно считать безграничными. И наборы этих состояний оказываются индивидуальными для каждого размера ящика.

«Сейчас уже ясно, что размерные эффекты в катализе по значимости



выходят на второе место: первое всегда занято химической природой катализатора, — продолжает академик Бучаченко. — Однако кластеры — это еще не катализаторы. Высокие технологии в катализе подразумевают тестирование кластеров на их реакционную способность, отбор их по активности и селективности и, наконец, объединение в макроскопический ансамбль без потери индивидуальности. Последняя задача не проста. Новая стратегия открывается в комбинации с туннельной сканирующей микроскопией. Игла туннельного микроскопа способна наносить любые атомы, в любом количестве на любой элемент поверхности. В этой нанотехнологии блестящим прорывом может стать создание атомного насоса — прототипа машины, укладывающей одиночные атомы, которые дрейфуют через нанотрубку под управлением лазера. Такое «нанореакторное» направление — неэмпирическое будущее науки о катализе».

Инкрустация кластерами

Инкрустация атомами — дело будущего, а вот метод инкрустации частицы катализатора кластерами придумали ученые химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова под руководством академика В.В.Лунина на средства, выделенные по программе РФФИ-INTAS. Задача была в том, чтобы воспользоваться преимуществами наночастиц при крекинге нефтепродуктов. Скажем, массивному куску никеля все равно, где ломать осевшую на нем небольшую молекулу-цепочку из углеродных атомов — у первого атома или у третьего. А вот если кусок никеля не массивен, а представляет собой кластер из нескольких десятков атомов — это уже совсем другое дело. Он разорвет ту же цепочку в точно заданном месте, скажем, между четвертым и пятым атомами. Однако работать с частицами размером в нанометры сложно — они легко слипаются. Поэтому возникла идея разместить их на поверхности инертных частиц большего размера. А для решения задачи применили одну из наиболее модных ныне технологий — сверхкритическую. В данном случае в качестве сверхкритического флюида взяли горячую воду (она переходит в такое состояние при 374 градусах и 220 атмосферах).

Сверхкритическая вода легко, будто поваренную соль, растворяет многие металлы и их нерастворимые при обычных условиях соединения. А если давление резко снизить, эти вещества мгновенно выпадают в осадок. Из-за большой скорости процесса получают ся мелкие и одинаковые частицы.

Именно такой подход позволил университетским химикам сделать одинаковые частицы носителя для катализатора — оксида циркония. Причем одновременно с оксидом из воды выпадали и частицы металла-катализатора, и не просто выпадали, а формировали кластеры необходимого размера прямо на поверхности носителя. Исследователи научились синтезировать частицы с кластерами самых популярных металлов: платины, никеля и кобальта. Эти катализаторы сразу показали свои преимущества: в тех процессах, где обычно получается букет органических веществ, содержащих от пары до двух десятков атомов углерода, стали образовываться лишь цепочки из пяти-шести атомов. То есть химический реактор приблизился к точности, характерной для биологических систем.

Ценный маргарин



Одна из жирных кислот маргарина

Время от времени в обществе, казалось бы, беспричинно вспыхивают фобии по отношению к тому или иному веществу. Одна из недавних фобий — боязнь никеля. Считается, что, дотрагиваясь до этого металла, не важно, монетка это или кастрюлька из не-

ржавеющей стали, можно заработать экзему, а то и кое-что похуже. Металлурги, которым известно, что никель — один из самых коррозионностойких металлов и просто так в выделениях кожи растворяться не должен, всегда выражали удивление по поводу этой фобии. Однако, оказывается, для микро- и наночастиц никеля действительно есть свободный проезд в наш организм. Транспортным средством служит маргарин, который делают с помощью никелевых катализаторов.

Еще со школы мы знаем, что маргарин готовят из растительного масла. Чтобы, например, подсолнечное масло стало твердым, его гидрируют — насыщают молекулы водородом. Именно это и делает никель, нанесенный на носитель — кизельгур. Для эффективного превращения порошок катализатора перемешивают с растительным маслом при высокой температуре. Разумеется, потом от катализатора надо избавиться — и это самое слабое место процесса. Образовавшуюся горячую смесь фильтруют со всей возможной тщательностью, но полностью удалить остатки катализатора не получается. Если же в технологии происходит сбой, а это, увы, случается, то в конечный продукт, а значит, и на наши бутерброды, попадает никель. К сожалению, организму человека никеля нужно совсем мало, а избыток его очень опасен для здоровья. Поэтому ученые давно озадачены поиском более безопасного и не менее эффективного катализатора.

Эту проблему решили ученые из Института нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН и Всероссийского института пищевой промышленности. Они разработали катализаторы из другого металла — палладия, который нанесен на иной носитель — оксид алюминия.

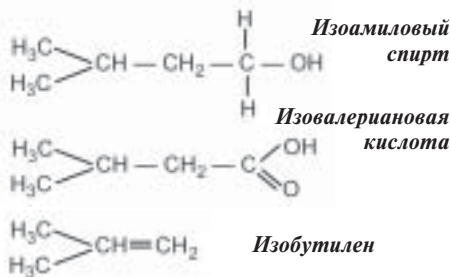
У новых катализаторов много преимуществ. Во-первых, благородный палладий гораздо инертнее и, следовательно, безопаснее для человека, чем никель. Во-вторых, он в тысячи раз эффективнее, соответственно его нужно в тысячи раз меньше. В-третьих, новый катализатор легче удалить из продукта, особенно если использовать разработанное и запатентованное



теми же авторами устройство. Между прочим, отработанный катализатор в принципе можно применять вновь и вновь, без потери его качества. Наконец, структура молекул продукта, полученного на палладиевом катализаторе, гораздо «понятнее» организму, чем в случае катализатора никелевого. Кажалось бы, разница невелика — чуть иначе повернуты жирно-кислотные цепочки, — а вот свойства от этого небольшого изменения существенно меняются. Впрочем, это мнение разделяют отнюдь не все ученые (см. «Химия и жизнь», 1999, № 8).

Казалось бы, есть у палладиевого катализатора существенный недостаток — более высокая цена благородного металла. Стоит ли овчинка выделки? На этот вопрос ответил один из авторов изобретения, профессор В.М.Фролов: «Расход палладия невелик, а общие затраты на процесс будут сопоставимы или даже меньше, чем в случае никеля. Качество же такого продукта значительно выше. И главное — новые катализаторы позволят сохранить здоровье людей, а эти расходы всегда окупаются — если не сегодня, то завтра».

Ионные жидкости на службе фармацевтов



Небо голубое. Вода мокрая. Химики химичат. Последняя истина не менее непреложна, чем предыдущие, свидетельством чему изящная работа химиков из ГНИИХТЭОС под руководством кандидата химических наук А.Р.Эльмана. Ученые придумали новый способ синтеза действующего вещества валидола, впрочем, не только его — участие в процессе одного из «хитов» современной органической химии, так называемой ионной жидкости, открывает перспективы для химического и химико-фармацевтического производства без преувеличения огромные. Ну и, само собой, не обошлось в этом деле без палладиевого катализатора.

Как ни странно, основу валидола, ментиловый (от слова «ментол») эфир изовалериановой кислоты, до недавнего времени делали допотопным способом, изобретенным еще до Первой мировой войны немецкими фармацевтами. Из смеси продуктов спиртового брожения, всем известного сивушного масла, выделяли исходное веще-

ство — изоамиловый спирт, в две стадии окисляли его до изовалериановой кислоты, потом смешивали кислоту с ментолом и получали требуемый эфир. Хороший, но очень грязный. Не в бытовом, конечно, а в химическом смысле этого слова — в продукте было около десяти процентов примесей. Появлялись они из-за того, что отделить исходный изоамиловый спирт от прочих компонентов сивушного масла не удавалось: они тянулись через весь технологический процесс, вступали в те же реакции и попадали в конечный продукт.

Очистить эфир от примесей пытались несколько поколений химиков. Вплоть до того времени, когда ученые из ГНИИХТЭОС не предложили принципиально новый метод синтеза: на основе изобутилена (из него делают искусственный каучук) и окиси углерода, то есть угарного газа.

Химики, что называется, попали в десятку. Во-первых, синтез по их методике идет в одну стадию, причем без побочных продуктов, а значит, и эфир в конечном счете получается почти без примесей. А во-вторых и в главных, выбор реагентов оказался чрезвычайно эффективным и, возможно, универсальным.

Итак, чтобы реакция, как говорят химики, пошла, авторы использовали катализатор — комплексное соединение палладия. Еще на стадии лабораторных исследований ученые обратили внимание на интересное явление: в некоторых случаях на внутренних стенках реактора образовывалась темно-бордовая вязкая пленка, а сама реакционная смесь из желтой становилась почти бесцветной.

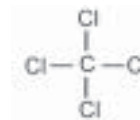
Изучая состав бордовой массы, химики выяснили, что это так называемая ионная жидкость, в которой роли положительно и отрицательно заряженных компонентов играют не привычные неорганические ионы вроде



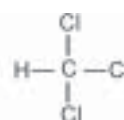
тех, что получаются при растворении в воде поваренной соли, а органические соединения. В данном случае ионную жидкость образуют один из фосфинов и сульфокислота — компоненты катализатора. Причем жидкость эта возникает во время реакции, а сделавший свое дело катализатор в ней растворяется, то есть сам собой выходит из зоны превращения. Значит, вылив из реактора полученный метиловый эфир изовалериановой кислоты, ионную жидкость с растворенным в ней палладием можно смыть ацетоном и использовать при наработке следующих порций продукта, сэкономив драгоценный палладий и не тратя сил на очистку от него будущего валидола.

«Метод действительно хорош, — рассказывает руководитель проекта А.Р.Эльман. — Но мы надеемся, что, изучив свойства фосфониевых ионных жидкостей и выяснив, как они влияют на каталитические свойства палладия, удастся применить этот метод и к другим процессам с участием окиси углерода. Значит, душистые вещества для парфюмерии и косметики, поверхностно-активные вещества для моющих средств и другие продукты на основе сложных эфиров можно будет получать проще, быстрее и дешевле». Недаром эксперты МНТЦ обратили внимание на эту работу и поместили ее в базу перспективных проектов.

Химическая карусель



Четыреххлористый углерод



Хлороформ

Сделать с помощью катализатора из врага друга, из яда и разрушителя озонового слоя — полезные вещества смогли химики из МГУ им. М.В.Ломоносова. Процесс, который они разработали, позволяет превратить четыреххлористый углерод в хлороформ, а заодно получить хлорированные парафины — вещества, необходимые для производства разнообразных строительных и отделочных материалов, в частности — линолеума. Исследования ученых поддержали РФФИ и Фонд содействия развитию МП НТС.

«Опаснейшим врагом рода человеческого» четыреххлористый углерод стал недавно: еще лет двадцать назад он казался незаменимым хладагентом для холодильников. Сейчас производство CCl_4 прекращено, но в некоторых химических процессах это вещество получается неизбежно, в качестве побочного продукта. Теперь же, когда выяс-



нилось, что летучие хлоруглероды вредны просто-таки на планетарном уровне, стало очевидно — четыреххлористый углерод надо не выбрасывать в атмосферу, а уничтожать. Но как, ведь это весьма инертное соединение? Сжигать CCl_4 ни в коем случае нельзя — образуется ядовитый хлористый водород, а малейший сбой процесса может привести к возникновению диоксинов — веществ, несравненно более устойчивых и ядовитых, чем сам четыреххлористый углерод.

Внешне решение кажется очевидным даже школьнику. Нужно отобрать из четырех хлоров один или два и заменить их на водороды. Получатся либо хлороформ, либо хлористый метилен. Они гораздо менее ядовиты и в природе разлагаются быстрее, кроме того, это ценное сырье для химической промышленности. Но в жизни все труднее, чем в учебнике по химии.

В безуспешных попытках решить задачу ученые всего мира потратили не один год и не один грант. Удача совсем недавно улыбнулась коллективу ученых под руководством академика И.П.Белецкой и профессора В.В.Смирнова.

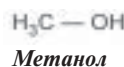
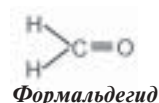
Идея та же — атомы в молекулах разных соединений надо просто поменять местами: вместо хлоров поставить водороды и наоборот. Источник хлора — тот самый четыреххлористый углерод. Источник водорода — обычные парафины, близкие родственники тех, из которых делают свечи. А помогает катализатор на основе меди.

Механизм процесса — своего рода химическая карусель. В составе катализатора медь окисляется, то есть теряет один электрон. В таком активном состоянии она реагирует с четыреххлористым углеродом — отбирает один хлор. Остается радикал, в котором на один углерод приходится всего три хлора. Он бьет по молекуле парафина и отнимает у нее водород. Получается хлороформ. А оставшийся без водорода радикал — остаток парафина — без дела тоже не сидит и атакует четыреххлористый углерод. Отбирает хлор, становясь хлорпарафином. Снова получается радикал углерода с тремя хлорами, который вступает в свою игру. В то же время часть радикалов реагирует с хлоридом двухвалентной меди, в результате чего регенерирует активная форма катализатора и возникает дополнительная молекула хлорпарафина.

Реакция идет по цепи до тех пор, пока практически весь четыреххлористый углерод не превратится в хлороформ, а парафины — в хлорированные парафины. Причем все это происходит в растворе, из которого продукты можно выделить простой пере-

гонкой. Технологические тонкости процесса, равно как и состав катализатора авторы патентуют. Тонкостей этих немало — новый подход требует нестандартного технологического оборудования. В лабораторных условиях первые опытные партии продукта, свойства которого соответствуют требованиям к товарному хлорпарафину, уже получены. А в сотрудничестве с коллегами из малых предприятий «НейрОК Катализаторы» и «САНАК-1» ученые спроектировали и построили стендовые установки для производства. Да и испытания в заводских условиях, в ЗАО «Каустик» подтвердили: технология работает и позволяет получить в одном реакторе хлороформ, хлорпарафин, а заодно избавиться от вредоносного четыреххлористого углерода.

Метанол в замкнутом круге



В чем-то похожую технологию, только с другим веществом, метанолом, придумали ученые из Института нефтехимического синтеза РАН им. А.В.Топчиева. В результате работы катализатора получается формальдегид, причем без особого вреда для окружающей среды. Новая технология не только безотходна — она еще и позволяет использовать углекислый газ прямо из воздуха.

Вообще синтез формальдегида из метанола давно и широко используют в промышленности — метанол окисляют кислородом воздуха на катализаторе. Однако у этого метода есть весьма существенные недостатки. Во-первых, нужны дорогие катализаторы, как правило, серебряные. Считайте, то же самое, что ложки серебряные истереть в порошок и запустить в реактор. Эффективность же таких катализаторов невелика — и продукта получается мало, и побочные реакции идут, а значит, образуются ненужные вещества. Во-вторых, формальдегид получается в смеси с водой, следовательно, дальше надо еще и от воды избавляться. На-

конец, сбрасываемый в атмосферу воздух необходимо очищать от примесей органических соединений, что само по себе сопряжено с немалыми затратами.

Конечно, идеальным выходом было бы прямое получение формальдегида из метанола. На бумаге для этого все-то и нужно отобрать у метанола водород. Дело упирается в катализаторы: либо они дают слишком низкий выход продукта, либо настолько дороги, что производство формальдегида не окупается. Как следствие, патентов на каталитические системы для такого процесса много, только вот промышленных технологий до сих пор нет.

Проблему удалось решить группе ученых под руководством профессора, доктора химических наук В.Ф.Третьякова. Именно они впервые в мире создали такие катализаторы для прямого неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид, что выход продукта превысил 90%! Более того, помимо собственно формальдегида, который легко сконденсировать и вывести из производственного цикла, в реакции, само собой, образуется водород. Его можно вовлечь в гидрирование диоксида углерода (который берут из атмосферы) и получать таким образом метанол, который, в свою очередь, использовать для синтеза формальдегида. Иными словами, из побочного продукта — водорода — и углекислого газа, постоянно в огромных количествах выбрасываемого в воздух различными предприятиями, можно синтезировать дополнительное количество сырья.

Состав новых катализаторов изобретатели пока держат в секрете — они сейчас патентуют его. Единственное, что сообщают о новинке авторы, — катализаторы керамические, и в них нет ни грамма благородных металлов. А значит, и стоимость таких катализаторов должна быть невысокой.

