

ЛЕКЦИЯ

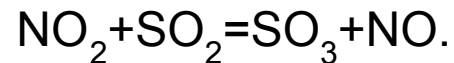
3

2.6. КАТАЛИЗ

Катализ - изменение скорости реакции под действием некоторых веществ, которые участвуют в реакции, но в состав продуктов не входят и не расходуются. Более 90% реакций в промышленности каталитические. Катализ в живых организмах: ферменты и энзимы.

Катализ бывает положительным и отрицательным (в последнем случае ингибитор).
Гомогенный и гетерогенный.

Пример - получение серной кислоты двумя способами. 1-й нитрозный:



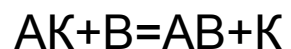
Нитрозные газы служат гетерогенным катализатором.

2-й способ - контактный: та же реакция, но с V_2O_5 или с Pt или Fe.

Основные принципы катализа.

1) Катализ изменяет механизм реакции на энергетически более выгодный, т.е. снижает энергию активации. Например, для синтеза аммиака применение W приводит к снижению E от 300 кДж/моль до 163 кДж/моль.

2) Механизм каталитического действия: катализатор образует с молекулой реагента промежуточное соединение, в котором ослаблены старые химические связи, в результате чего облегчается атака молекулой второго реагента. $A+K=AK$



3) Катализатор не смещает химическое равновесие, а лишь уменьшает время его достижения.

Рассмотрим энергетическую диаграмму реакции и обратимую реакцию.

$$K_{\text{равн}} = k_1/k_2 = k_0 \exp(-E_1 - \Delta E)/k_0 \exp(-E_2 - \Delta E) = K_{\text{равн}}^k$$

Катализатор увеличивает скорость реакции в: $\exp(\Delta E/RT)$ раз.

4) Катализатор обладает избирательным (селективным) действием. Это проявляется в параллельных реакциях, пример - разложение этанола при нагревании. Медь ускоряет дегидрогенизацию, Al_2O_3 - дегидратацию.

Активность катализатора измеряется числом молей вещества, реагирующих на поверхности за сек. при заданной концентрации. Она определяется количеством активных центров на поверхности, занимающих доли %. Зависят от состава катализатора и способа его приготовления.

При прочих равных условиях активность растет с ростом общей поверхности, поэтому необходимо измельчать, а чтобы поток газа не уносил порошок, катализатор наносят на подложку (пемза, асбест).

Промотирование - увеличение активности катализатора добавками. Например, для реакции синтеза аммиака катализатор железо, добавление Al_2O_3 увеличивает активность в 1,5 раза. Смешанные катализаторы бывают более активными, чем составляющие. Старение катализатора за счет перекристаллизации поверхностного слоя или отложения на поверхности слоя продуктов, получаемых при побочных реакциях, или примесей.

Каталитические яды: для железа при синтезе аммиака - вода, O, HCN, As. Объясняется тем, что яд адсорбируется на активных центрах и блокирует их.

Нет единой теории катализа. Для различных реакций могут действовать различные механизмы катализа, общим остается образование промежуточного соединения, в котором ослабляются химические связи одного из реагентов. Также доказано, что каталитически активной является не вся поверхность катализатора, а лишь некоторые ее участки, называемые активными центрами.

Способ приготовления катализатора, действие промотора, изменение температуры и других внешних условий действует на количество и характер активных центров и тем самым на активность катализатора.

Пять стадий каталитической реакции на твердом катализаторе:

- 1) диффузия к поверхности
- 2) адсорбция
- 3) химическая реакция адсорбированного вещества к поверхности
- 4) десорбция продуктов
- 5) диффузия продуктов.

При хемосорбции молекулы адсорбата образуют поверхностное химическое соединение, при этом преодолевается энергетический барьер и адсорбция называется активированной. Она происходит лишь на некоторых адсорбентах, в отличие от физической адсорбции, которая возможна на любой поверхности. Хемосорбция обычно необратима. Высокая каталитическая активность часто сопровождается хемосорбцией.

1. Мультиплетная теория Баландина.

Исходит из принципа структурного соответствия между расположением атомов в активных центрах и строением молекул реагирующих веществ. Мультиплеты - небольшие участки кристаллической решетки катализатора, имеющие правильную конфигурацию. Например, в реакции дегидратации циклогексана катализатором могут быть только такие металлы, на поверхности которых атомы расположены в виде сетки из равносторонних треугольников; при этом расстояния между атомами металла должно быть в пределах от 2,47 Å (Ni) до 2,8 Å (Pt). Активны Pb (2,47 Å) и Rh (2,68 Å), неактивны Ag (2,88Å) и Th (3,6 Å).

Действие промоуторов объясняется тем, что их атомы достраивают мультиплет или изменяют его строение. Действие ядов объясняется их прочной адсорбцией на мультиплетах. Принцип энергетического соответствия: энергия связи молекулы с активным центром должна быть не очень большой и не очень малой.

- а) Катализатор должен подходить для реакции геометрически;
- б) Катализатор должен подходить для реакции энергетически.

Геометрическое соответствие.

Пример геометрического соответствия катализатора и катализируемой реакции:
циклогексан превращается в бензол на платине

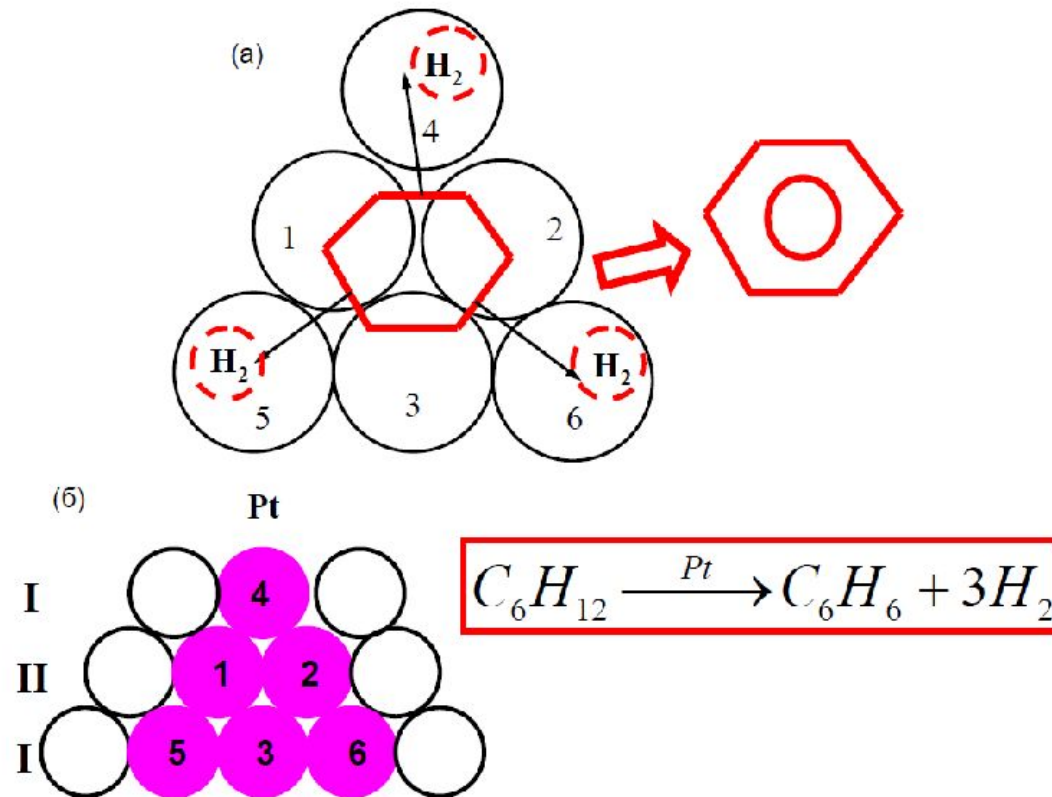


Рис. 1. Каталитическая реакция превращения циклогексана в бензол на платиновом катализаторе; а) расположение молекулы циклогексана на атомах платины; б) плотная упаковка атомов платины.

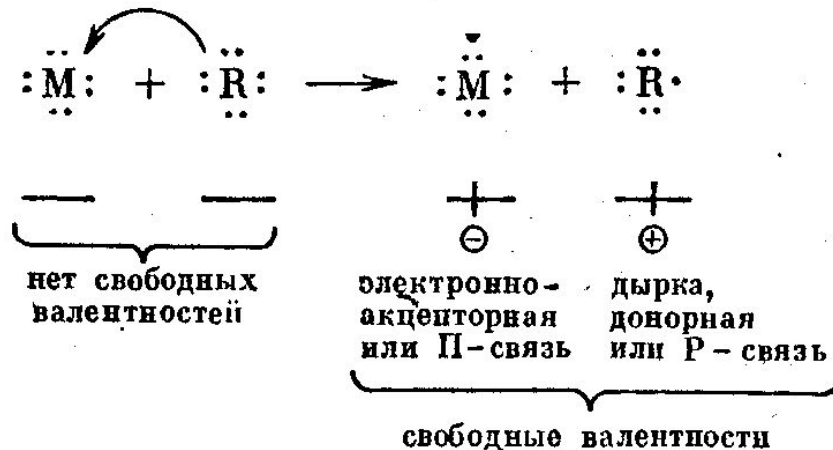
Модель активных ансамблей Кобозева.

Н.И. Кобозев предположил, что в катализе активны группы атомов на поверхности, “активные ансамбли”. Эта идея должна работать для катализатора, который наносится на твердую поверхность. Сама твердая поверхность не является катализатором. Количество нанесенного катализатора – небольшое, составляет приблизительно $10^{-2} - 10^{-4}$ от монослоя.

Электронная теория катализа

Волькенштейн создал теорию катализа на полупроводниках. Активным центром является свободный электрон или "дырка" полупроводника. Хемисорбированные атомы или молекулы рассматриваются как примеси, нарушающие структуру кристаллической решетки. Они могут быть донорами или акцепторами электронов. Возможно образование связей: слабой донорно-акцепторной за счет валентного электрона одного из атомов молекулы либо ионной связи, образующейся при переходе валентного электрона адсорбированного атома в решетку кристалла.

Каталитической активностью обладают также переходные металлы с незавершенной d-оболочкой, где возможны переходы электронов в другую электронную оболочку.



У ионов M^+ и R^- (например, Na^+ и Cl^-) имеются замкнутые восьмиэлектронные оболочки и отсутствуют свободные неспаренные (валентные) электроны. У электроположительного атома имеется валентный электрон—свободная положительная валентность (n-связь). У электроотрицательного атома отсутствует один электрон в восьмиэлектронной оболочке, что равнозначно появлению эффективного положительного заряда (дырке) или отрицательной свободной валентности (p-связь).

Для катализа имеет значение появление таких свободных валентностей на поверхности твердого тела:

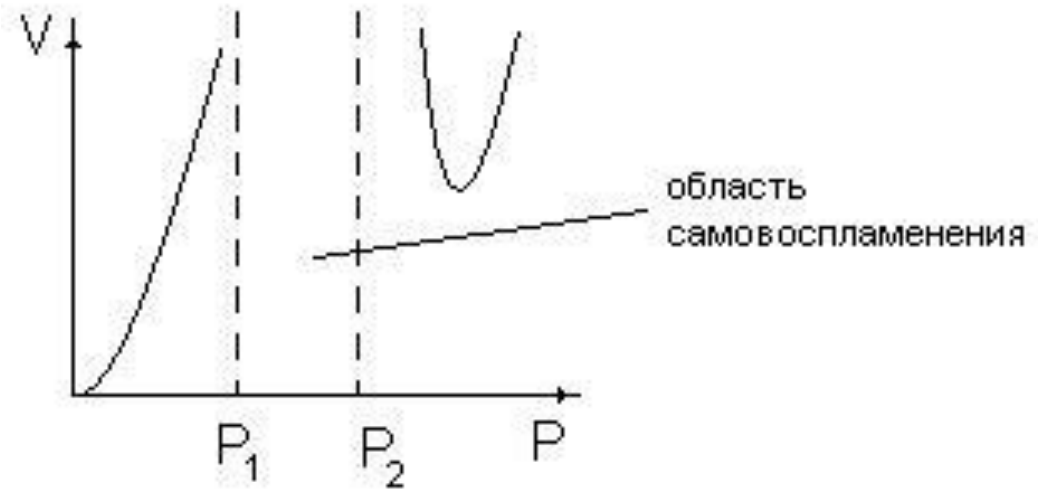
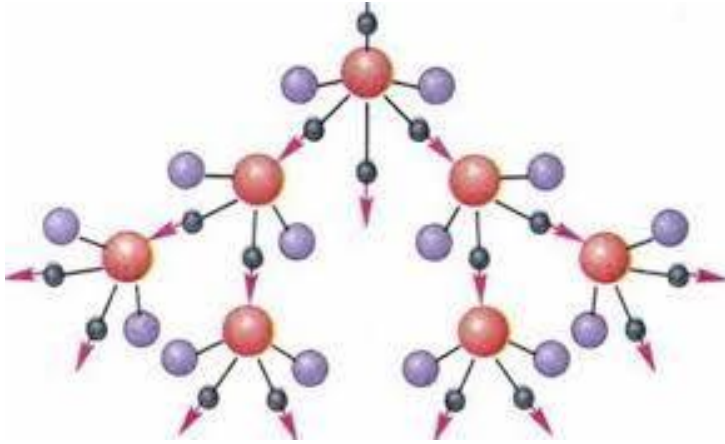
ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Это особый тип сложных реакций, широко распространенных в природе и технике (горение, взрыв, полимеризация и др.).

Особенности:

- 1) скорость не подчиняется выведенным ранее кинетическим уравнениям и может на много порядков превышать рассчитанную по теории активных соударений,
- 2) скорость может зависеть от размеров и формы сосуда, материала стенок
- 3) скорость может зависеть от инертных примесей

4) скорость аномально зависит от давления



Теория цепных реакций Семенова и Хиншельвуда. Свободный радикал - фрагмент молекулы или атом, имеющие неспаренный электрон. Образование на примере разложения метана. Атомы H, O, N, F, Cl, Br и др. имеют неспаренный электрон и обладают повышенной химической активностью, поэтому стремятся объединиться в двухатомные молекулы. Свободные радикалы и атомы очень активны химически благодаря неспаренному электрону и легко вступают в реакцию с обычными молекулами, присоединяясь к ним в разных местах. При этом образовавшаяся частица имеет нечетное число электронов и является тоже радикалом, также обладающим повышенной химической активностью. Т.о., неспаренный электрон передается "по эстафете".

Согласно теории. 3 стадии цепных реакций:

- 1) зарождение цепи,
- 2) развитие цепи,
- 3) обрыв цепи.

Рассмотрим 1-ю стадию.

Свободные радикалы образуются при:

- а) высоких температурах (обугливание пищи),
- б) радиоактивном облучении,
- в) УФ и видимом световом облучении,
- г) электрический разряд и дуга,

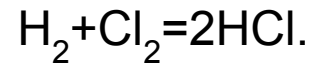
д) в некоторых химических реакциях. Пример - образование радикалов при нагревании до 500 переокси бензоила:



Энергия активации первой стадии как у обычных реакций.

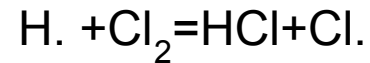
Вторая стадия - развитие цепи.

Рассмотрим для примера реакцию



Первая стадия: $\text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{Cl}.$

Вторая: $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}.$



Эти две реакции повторяются много раз. **Длиной цепи** называется среднее число молекул одного из исходных веществ, прореагировавших в результате одного акта зарождения цепи.

На второй стадии развивается высокая скорость реакции, так как энергия активации мала.

Третья стадия происходит при встрече двух радикалов. Но для того, чтобы произошло образование нормальной молекулы из двух радикалов, требуется отвести избыток выделяемой при взаимодействии радикалов энергии - либо стенке сосуда, либо инертной примеси:



3-я стадия также имеет малую E.

Разветвленные цепные реакции - когда один радикал рождает больше одного. Пример - горение водорода:

Характеризуем скорость реакции скоростью изменения числа радикалов dm/dt , где m - число радикалов в единице объема. Увеличение числа радикалов обеспечивается внешним источником и разветвлением цепи, уменьшение - гибелью радикалов:

$$dm/dt = m_0 + \gamma m - \beta m$$

где m_0 - число радикалов, образующихся за 1 сек. под действием внешнего источника, γ - коэффициент, характеризующий вероятность разветвления цепи, β - коэффициент, учитывающий вероятность гибели радикала.

Обозначим $\delta = \gamma - \beta$

теперь $dm/dt = m_0 + \delta m$

Заметим, что $d(m_0 + \delta m) = \delta dm$

Тогда $d(m_0 + \delta m)/(m_0 + \delta m) = \delta dt$

Интегрируем: $\ln(m_0 + \delta m) = \delta t + B$

Начальные условия: при $t=0$ $m=0$ и $B = \ln m_0$.

Окончательно:

$$m = m_0 / (\gamma - \beta) * [\exp((\gamma - \beta)t) - 1]$$

Исследуем три случая.

а) сильное ветвление $\gamma > \beta$

тогда при $t \rightarrow \infty$ $m \rightarrow \infty$

б) слабое ветвление $\gamma < \beta$

тогда при $t \rightarrow \infty$ $m \rightarrow m_0 / (\beta - \gamma)$

в) нет ветвления $\gamma = 0$

тогда при $t \rightarrow \infty$ $m \rightarrow m_0 / \beta$

Теперь можно объяснить аномальную зависимость скорости реакции от давления. Р.Т-диаграмма имеет полуостров воспламенения. Нижняя граница: стеночный механизм гашения, верхняя - объемный.

Исследуем три случая.

а) сильное ветвление $\gamma > \beta$

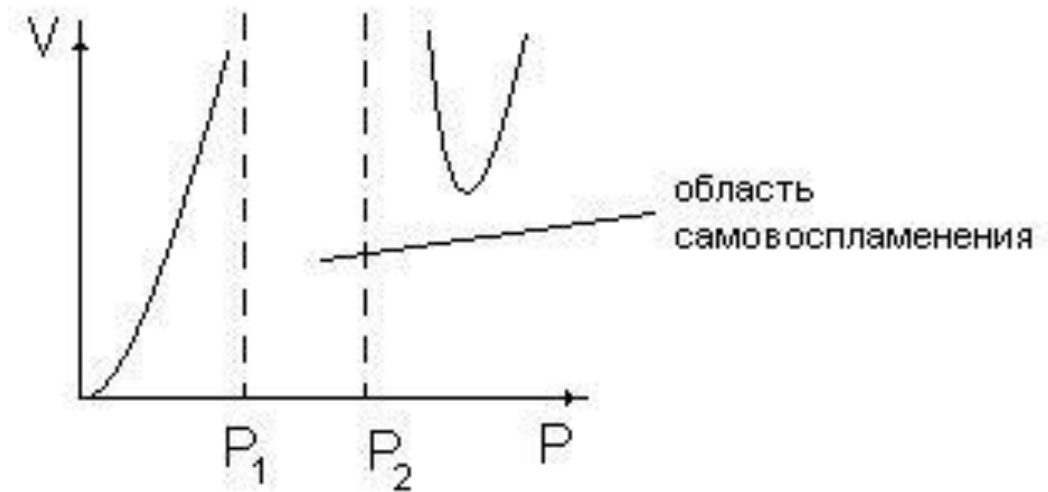
тогда при $t \rightarrow \infty$ $m \rightarrow \infty$

б) слабое ветвление $\gamma < \beta$

тогда при $t \rightarrow \infty$ $m \rightarrow m_0 / (\beta - \gamma)$

в) нет ветвления $\gamma = 0$

тогда при $t \rightarrow \infty$ $m \rightarrow m_0 / \beta$



Теперь можно объяснить аномальную зависимость скорости реакции от давления. P-T-диаграмма имеет полуостров воспламенения. Нижняя граница: стеночный механизм гашения, верхняя - объемный.