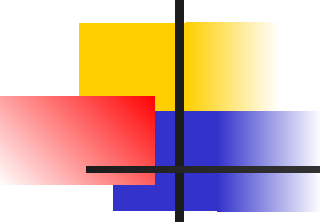




ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Лекция № 10



История развития катализа

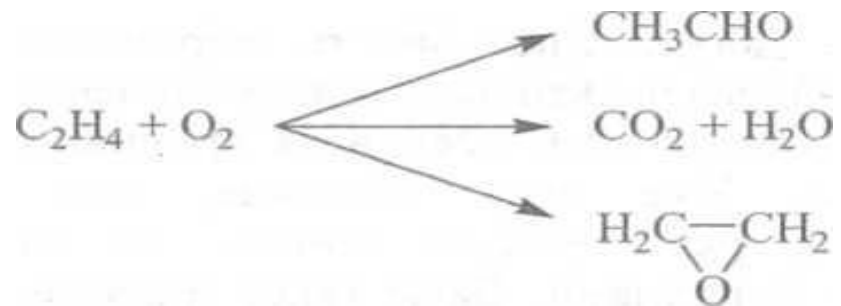
- 1480 год. Превращение спирта под действием купоросного масла (серная кислота) с образованием эфира.
- XVII век. Превращение спирта с образованием «маслородного газа» (этилена), пропускание которого через серную кислоту приводит к получению «масла» (олигомеры этилена).
- XVIII век. Превращение спирта в присутствии уксуса с образованием «фруктовой» эссенции (этилацетат).
- 1806 г. Открыли реакцию сернистого ангидрида с кислородом в присутствии оксидов азота с образованием серного ангидрида.
- 1811 г. Реакция гидролиза крахмала в присутствии серной кислоты с образованием глюкозы.
- 1821 г. Реакция окисления этилового спирта в уксусную кислоту и реакция окисления сернистого ангидрида в серный ангидрид в присутствии мелкоизмельченной платины (платиновая чернь

Определение катализа

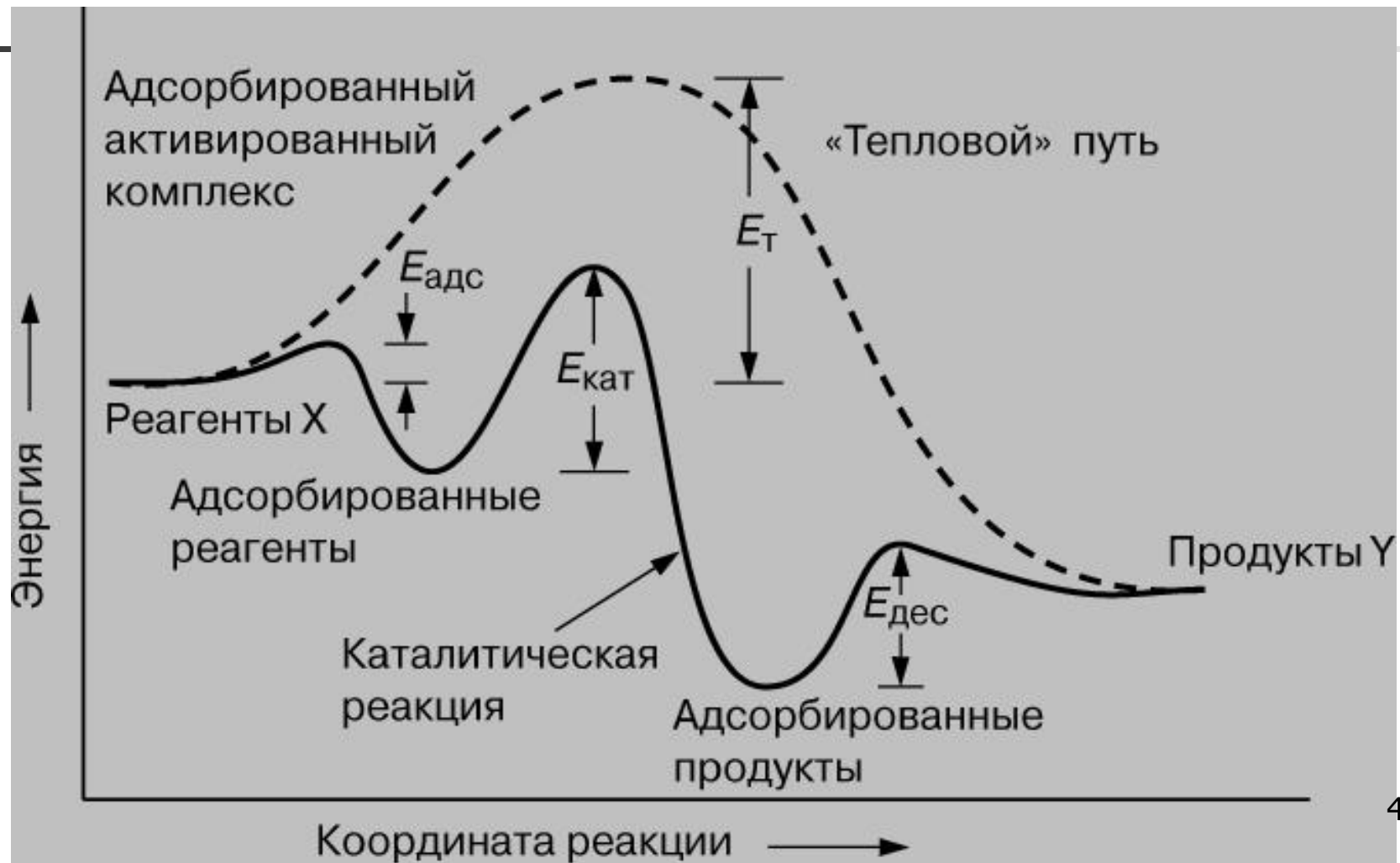
- К началу XIX века накопились данные о существовании обширной группы *аномальных реакций с внестехиометрическим участием реагентов*.
- 1835 г. Берцелиусом (поскольку подавляющее большинство реакций были реакциями разложения), было предложено слово *catalysis* от греческого - разрушение. Полагалось, что все эти явления связаны с проявлением *каталитической силы*, присущей некоторым веществам.

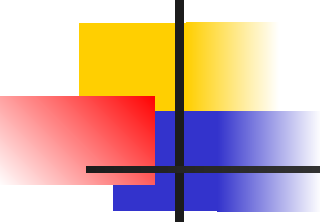
1962 г. Г. К. Боресков:

«Феноменологически катализ можно определить как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ - катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой состав»



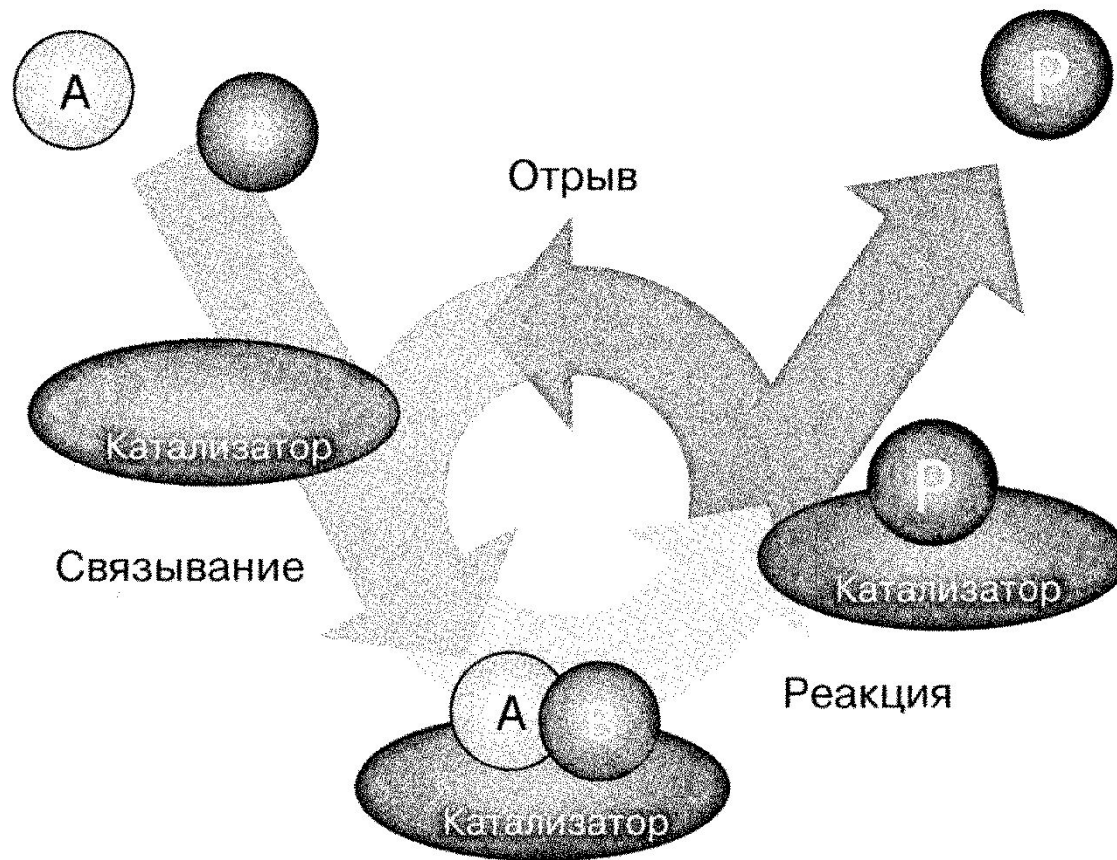
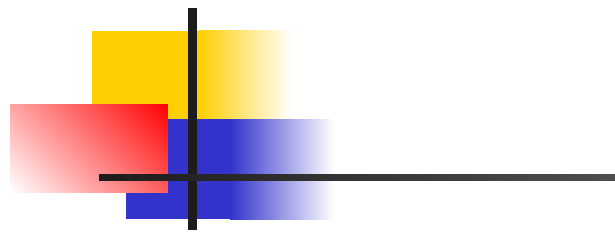
ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ РЕАГЕНТОВ при каталитическом и "тепловом" путях протекаания реакции



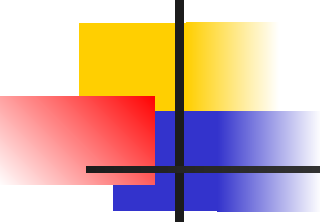


Выводы из энергетической диаграммы

- Катализатор предлагает альтернативный путь для реакции, который, очевидно, более сложен, но энергетически предпочтителен
- У каталитической реакции энергия активации существенно меньше, чем у некаталитической
- Полные изменения свободной энергии для каталитической и некаталитической реакций совпадают. Это означает, что присутствие катализатора не влияет на константу равновесия реакции
- Катализатор **изменяет кинетику**, но **не термодинамику** реакции; катализатор ускоряет прямую и обратную реакции в одинаковой степени.



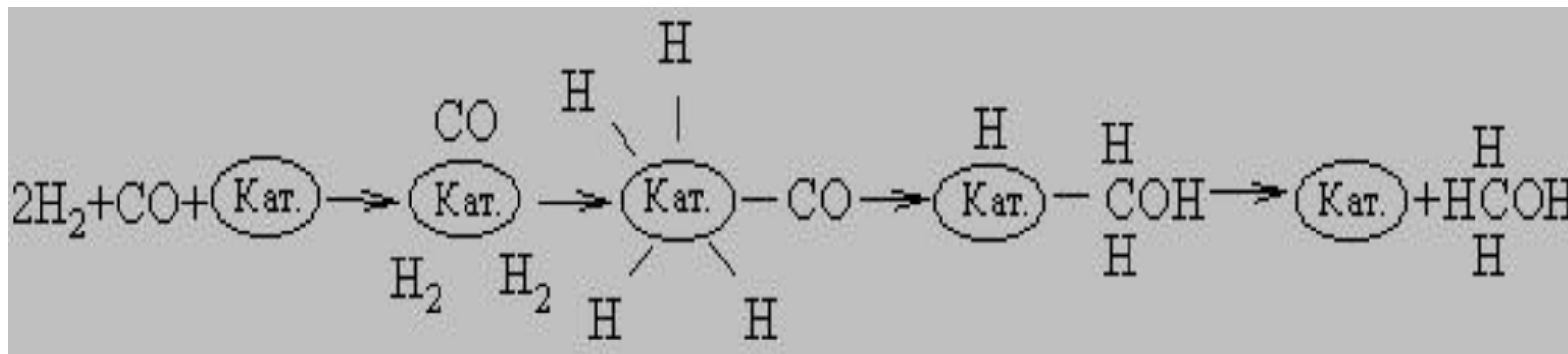
Каждая каталитическая реакция представляет собой последовательность элементарных этапов, в которой реагирующие молекулы связываются с катализатором, вступают в реакцию, находясь на нем, после чего продукты отделяются от катализатора, высвобождая его для нового цикла



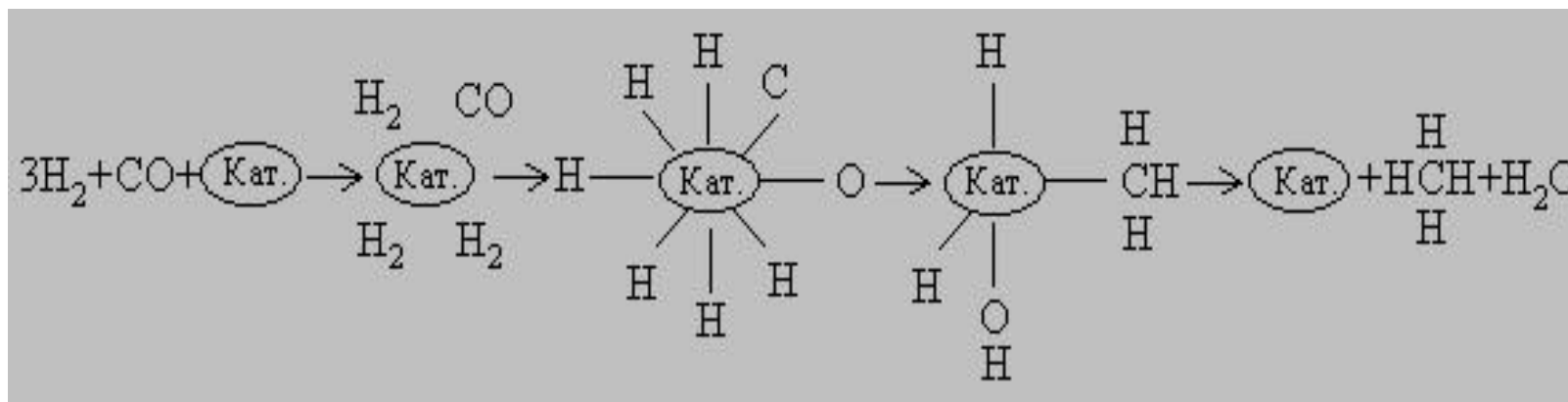
Стадии каталитической реакции

- координация (адсорбция) исходных реагентов на активном центре
- активация субстратов и образование ими химического соединения с катализатором
- внутримолекулярная перегруппировка химически связанного вещества
- диссоциация (десорбция) продуктов реакции с активного центра

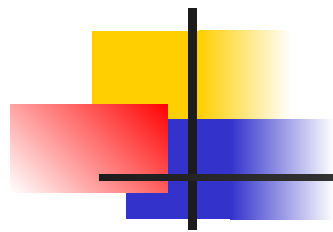
Водород и оксид углерода при комнатной температуре не взаимодействуют между собой. В присутствии медьсодержащего катализатора практически единственным продуктом реакции является метанол:



В присутствии никелевого катализатора как CO, так и H₂ хемосорбируются на поверхности в диссоциированной форме, и образуется промежуточный комплекс Кат-СНЗ., а продуктами реакции являются метан и вода



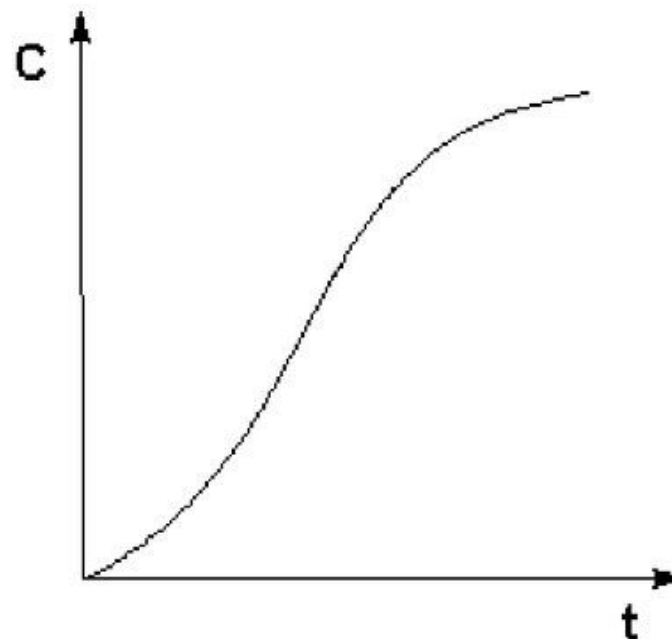
Типы каталитических систем



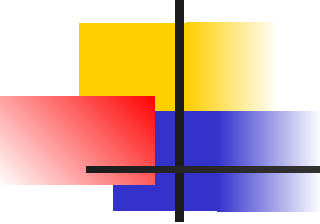
- **гомогенная**, когда реакционная смесь и катализатор находятся или в жидком или в газообразном состоянии;
- **гетерогенная** - катализатор находится в виде твердого вещества, а реагирующие соединения в виде раствора или газообразной смеси
- **ферментативная** (микрогетерогенная)- катализатором служат сложные белковые образования, ускоряющие течение биологически важных реакций в организмах растительного и животного мира.

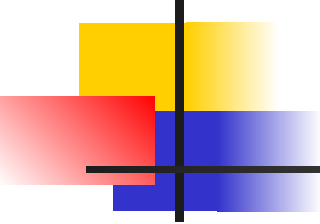
Автокатализ.

- ▶ *Автокатализ* – процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов. В качестве примера можно привести катализируемую ионами водорода реакцию гидролиза сложных эфиров. Образующаяся при гидролизе кислота диссоциирует с образованием протонов, которые ускоряют реакцию гидролиза. Особенность автокаталитической реакции состоит в том, что данная реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора. Поэтому в начальный период реакции скорость её возрастает, а на последующих стадиях в результате убыли концентрации реагентов скорость начинает уменьшаться; кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции имеет характерный S-образный вид



Кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции

- 
- Процесс, в котором осуществляется гомогенная или ферментативная каталитическая реакция, – **однофазный процесс**, и к нему применимы закономерности гомогенных и газо-жидкостных химических процессов. Необходимо только учитывать особенности кинетического уравнения.



Определение катализатора

Катализатор — это вещество (индивидуальное химическое соединение или их смесь), *присутствие* которого в смеси реагентов приводит к возбуждению или существенному ускорению *термодинамически разрешенной* химической реакции между реагентами, в ходе которой это вещество *не расходуется*.

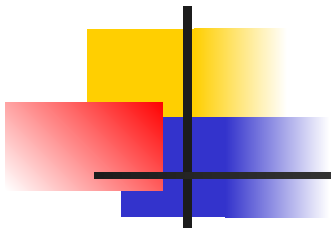
ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

В гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах.

Например, катализатор — твердый, а реагирующие вещества — в газофазные.

- Место протекания реакции — поверхность твердого катализатора.
- Для увеличения площади поверхности используют пористый катализатор, внутренняя поверхность которого в 10^3 – 10^5 раз больше наружной.

Реакции гетерогенного катализа всегда многоступенчаты и обязательно включают в себя стадии адсорбции на поверхности катализатора и десорбции продуктов.



Теория мономолекулярной адсорбции (**И. Ленгмюр**) основывается на следующих положениях.

Адсорбция является *локализованной* и вызывается силами, близкими к химическим.

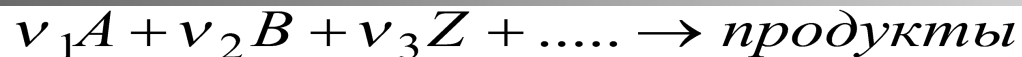
Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на *активных центрах* поверхности адсорбента, характеризующиеся наличием т.н. свободных валентностей. Все атомы поверхности имеют энергетически одинаковые адсорбционные центры, т.е. рассматривается однородная поверхность.

Каждый активный центр способен взаимодействовать только *с одной молекулой адсорбата*; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.

Процесс адсорбции является *обратимым и равновесным* – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется; т.о., через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.

■ Закон действующих поверхностей

Каталитическая реакция протекает за счет превращения молекулы на адсорбционном (активном) центре. В реакции участвуют как адсорбированные молекулы А.В. и т.д., так свободные центры Z:



Скорость каталитических реакций на адсорбционных центрах по закону действующих поверхностей

$$r_k = k_s \cdot z \cdot \theta_A^{\nu_1} \cdot \theta_B^{\nu_2} \cdot \theta_Z^{\nu_3} \dots$$

где z – общее число адсорбционных центров на единице поверхности, θ_A, θ_B – доля центров, заполненных адсорбированными веществами А и В, θ_Z – доля свободных центров. Реакция протекает в мономолекулярном слое, поэтому $\theta_A + \theta_B + \theta_Z + \theta_{\dots} = 1$.

Кинетика и механизм Ленгмюра-Хиншелвуда

Скорость адсорбции пропорциональна парциальному давлению p (или концентрации c) адсорбирующегося вещества и доле свободной поверхности $(1-\theta)$, а скорость десорбции пропорциональна только доле заполнения поверхности θ . При равновесии эти скорости равны:

$$k_a \cdot p \cdot (1 - \theta) = k_d \theta$$

где k_a и k_d – константы скорости адсорбции и десорбции соответственно

Изотерма адсорбции Ленгмюра (для ассоциативной адсорбции)

уравнение Ленгмюра:

$$a = a_m \frac{bp}{1 + bp}$$

где a_m - максимальная адсорбция
 b - адсорбционный коэффициент

$$\theta = \frac{a}{a_m} \qquad b = \frac{k_a}{k_d}$$

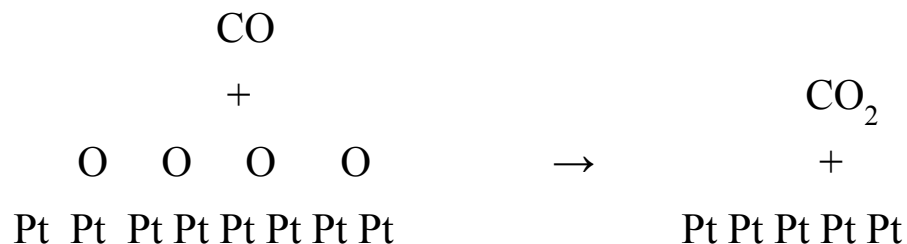
Из этих уравнения Ленгмюра вытекают два предельных случая:

Если $b_A p_A \ll 1$, уравнение Ленгмюра превращается в уравнение первого порядка. В этом случае молекулярность реакции совпадает с порядком и скорость реакции пропорциональна давлению, т.е. находится в области Генри.

В случае больших заполнений $\theta_A \sim 1$ и $b_A p_A \gg 1$, а скорость реакции не зависит от давления. Таким образом, реакция, являясь мономолекулярной, протекает по нулевому порядку.

Диссоциативная адсорбция

Молекулы типа O_2, H_2 , адсорбируясь на поверхность катализатора диссоциируют и при диссоциативной адсорбции в реакции участвуют атомы. Например, доказано, что с участием адсорбированных атомов кислорода протекает окисление CO на платине.



- Если CO и O адсорбируются на одних и тех же центрах Pt, уравнение скорости реакции при адсорбционном механизме

$$r = k \frac{b_{CO} p_{CO}}{1 + b_{CO} p_{CO} + b_O p_{O_2}^{1/2}} \cdot \frac{b_O p_{O_2}^{1/2}}{1 + b_{CO} p_{CO} + b_O p_{O_2}^{1/2}}$$

при $b_{CO} p_{CO} \gg 1 + b_O p_{O_2}^{1/2}$

кинетический порядок по давлению кислорода – дробный, а по давлению CO - отрицательный.