



Катализ В органическом синтезе

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Б1.В.ДВ.6.1 Катализ в органическом синтезе

(указывается шифр и наименование дисциплины по учебному плану)

Направление подготовки (специальность)	18.03.01 "Химическая технология"
	(код и наименование направления подготовки (специальности))
Квалификация (степень) выпускника	Бакалавр
Профиль подготовки (специализация)	"Химическая технология органических веществ" (академический бакалавриат)
Форма обучения	очная
	(очная, очно-заочная, заочная)
Выпускающая кафедра	«Технология органического и нефтехимического синтеза»
Кафедра-разработчик рабочей программы	«Технология органического и нефтехимического синтеза»
	(название)

Семестр	Трудо- емкость, час./з.е.	Лекции, час.	Практич. занятия, час.	Лаборат. работы, час.	СРС, час.	Форма промежуточного контроля (зачет, экзамен, КР, КП)	Контактная работа, час.	
							аудитор- ная	внеаудитор- ная
6	108/3	18	-	36	54	Зачет с оценкой	54	3
Итого	108/3	18	-	36	54	Зачет с оценкой	54	3

Раздел 1. Теоретические основы катализа.

Тема 1.1 Теории катализа.

Теория активных центров Тейлора и теория промежуточных соединений и состояний. Мультиплетная теория катализа Баландина. Принципы геометрического и энергетического соответствия реагентов и активных центров. Теория активных ансамблей Кобозева. Цепная теория катализа Семенова Н.Н. и Воеводского В.В.

Атомы могут связываться друг с другом, образуя молекулы. Прочность химической связи характеризуется энергией разрыва связи, которая составляет в основном 200–1000 кДж/моль.

Несмотря на высокую прочность химической связи, многие вещества в обычных условиях превращаются в другие продукты.

Принципиальная возможность протекания той или иной химической реакции определяется изменением свободной энергии реакции:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Если $\Delta G < 0$, то реакция идёт с уменьшением свободной энергии и должна протекать самопроизвольно. Если $\Delta G > 0$, то процесс может протекать только при затрате энергии извне. А если $\Delta G \gg 0$, то реакция термодинамически неосуществима.

Однако не все термодинамически возможные реакции протекают в действительности. Например, все органические вещества при взаимодействии с кислородом должны превратиться в углекислый газ и воду, но наличие залежей угля, нефти и других органических ископаемых свидетельствуют о том, что эти процессы в природе идут крайне медленно. Очевидно, что для протекания термодинамически возможных химических реакций требуются дополнительно **какие-то условия.....**



A man with short brown hair, wearing a dark suit, white shirt, and patterned tie, is shown from the chest up. He has his hands clasped in front of him and is looking slightly to his left with a faint smile. A small Russian flag pin is on his lapel. The background is a solid red wall.

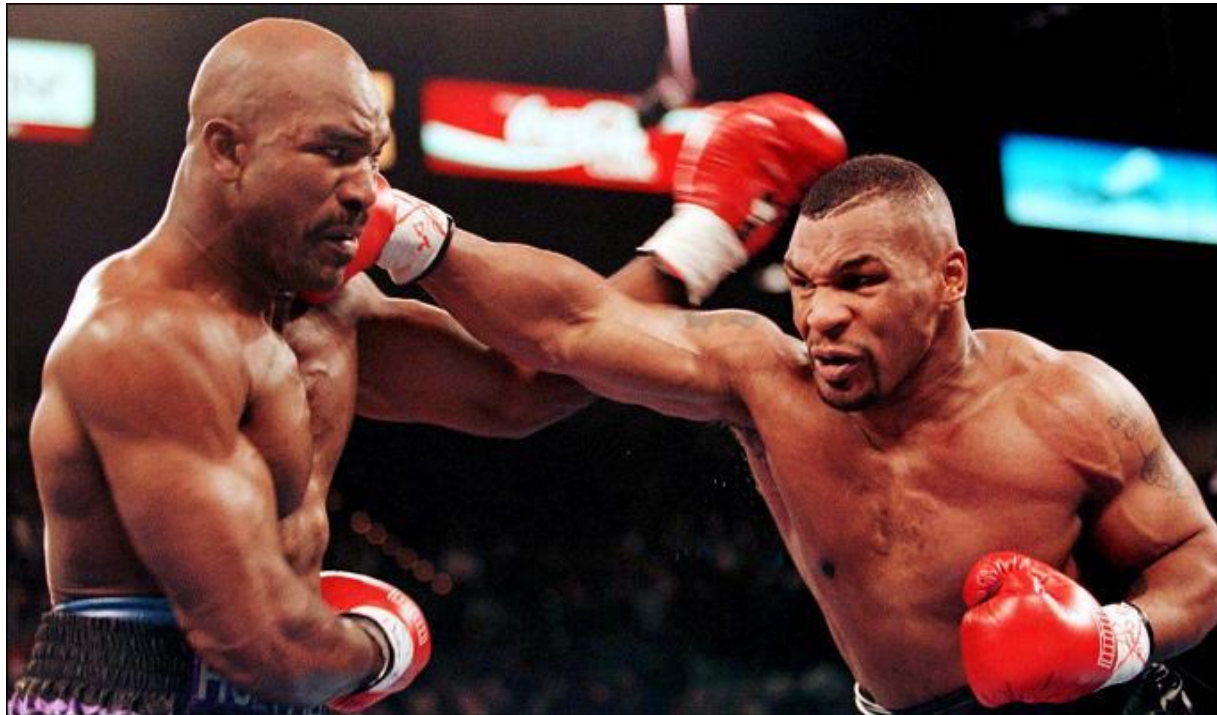
Какие
условия?

Чтобы термодинамически
возможная реакция прошла,
необходимо:

**1) Обеспечить контакт между
реагирующими веществами;**



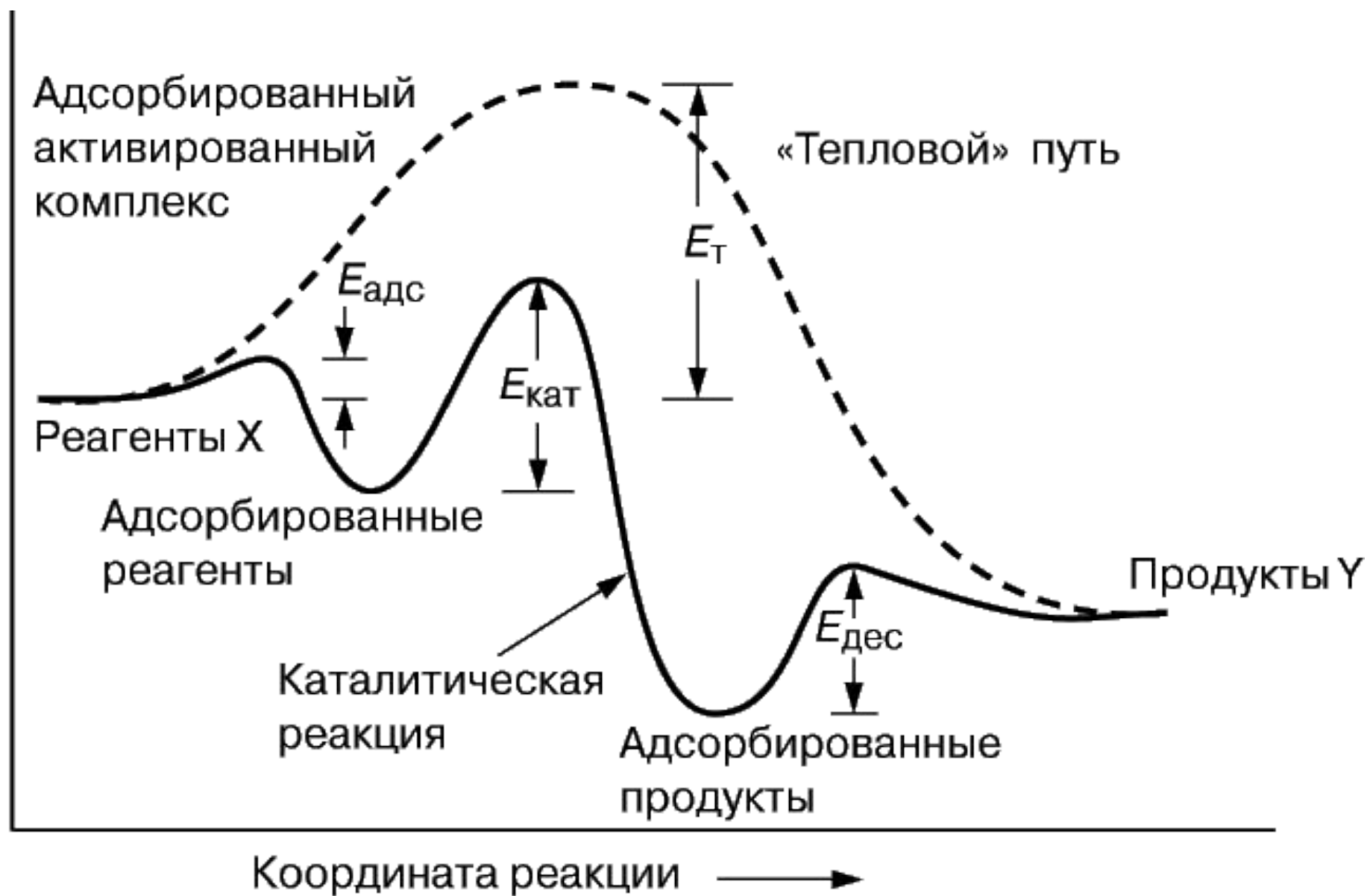
2) Обеспечить достаточное число соударений реагирующих молекул (можно воздействовать на него путём изменения концентраций веществ и температуры);



3) И самое главное - при взаимодействии реагирующих молекул необходимо преодолеть энергетический барьер, те самые $200-1000$ кДж/моль, составляющие энергию разрыва химических

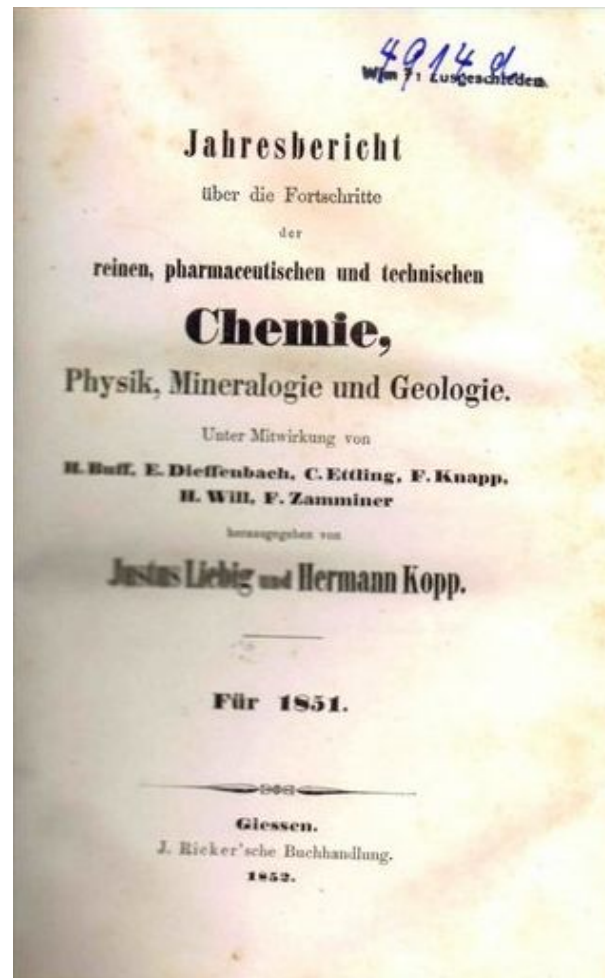


Энергия ↑





Йенс Якоб Берцелиус



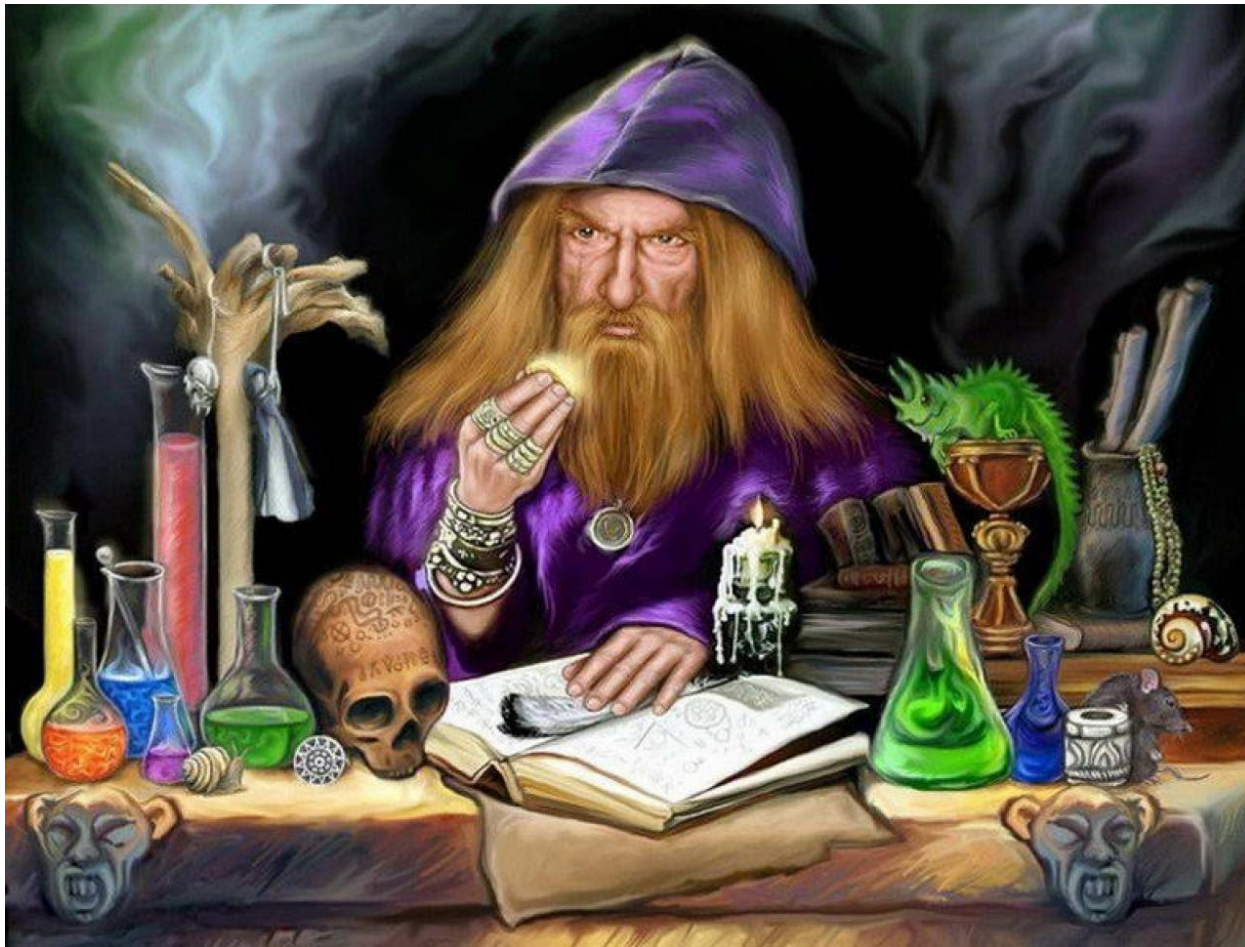
История химии совершенно точно определяет не только год, но и даже месяц рождения катализа, как *самостоятельного раздела научных знаний*. В марте 1835 года выдающийся шведский химик *Йенс Якоб Берцелиус*, по поручению Королевской академии наук многие годы составлявший ежегодные обзоры достижений в области физических наук, представил в журнале *Jahresberichte fur Chemie* свое очередное сообщение.

**И что же он
там
такого
написал?**



Берцелиус отмечал: «Различные простые и сложные вещества, растворимые и нерастворимые обладают свойством оказывать на другие тела действие, весьма отличное от химического сродства. Они производят в этих телах разложение на составные элементы, а также вызывают различные новые сочетания этих элементов, причем сами остаются неизменными. Им присуща некая внутренняя сила, природа которой нам еще неизвестна. Я назову ее каталитической силой тел, а распадение при ее помощи — катализом».

Первой документированной датой применения катализа можно считать **1480 год**, когда алхимики наблюдали превращение спирта в эфир под действием *купоросного масла* (серной кислоты). Детальная пропись этого синтеза появилась только в **1552 году**. В то время данное явление не было объяснено.





Термин «катализ», впервые упомянул *Андреас Либавий* в своем знаменитом труде «Алхимия» (1597 г.) – самом первом учебнике практической химии.

D. O. M. A.
ALCHEMIA.
ANDREAE LI-
BAVII MED. D. POET.
PHYSICI ROTEMBURG.

operâ
E DISPERSIS PASSIM OPTIMORVM AVTO-
rum, veterum & recentium exemplis potissimum, tum etiam præ-
ceptis quibusdam operosè collecta, adhibitisq; ratione & ex-
perientia, quanta potuit esse, methodo accura-
tâ explicata, &

In integrum corpus redacta.

Accesserunt

*Tractatus nonnulli Physici Chymici, item methodicè ab eodem auctore explicati,
quorum titulus versâ pagella exhibet.*

*Sunt etiam in Chymicis eiusdem D. LIBAVII epistolâ, iam antè im-
pressâs, multa, huic operi lucem allatura.*



Cum gratia & Privilegio Casarico speciali ad decennium.

FRANCOFURTI

Excudebat Iohannes Sautius, impensis Petri Kopffij,

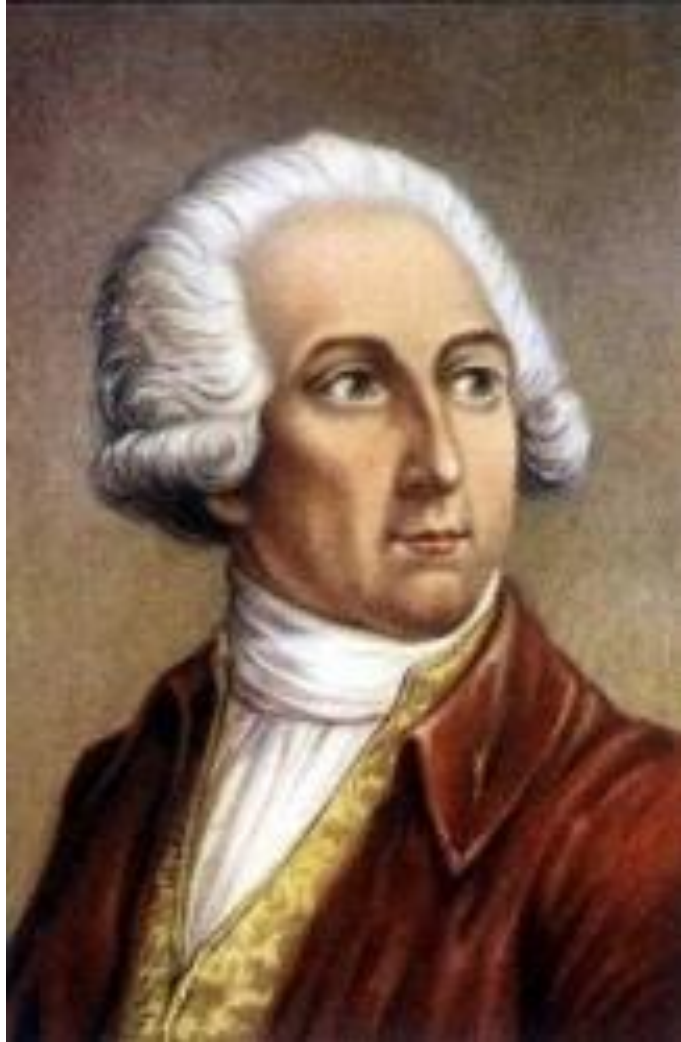
M. D. XCVII.



В XVII веке немецкий химик **Иоганн Иоахим Бехер** (1635-1682 гг.) наблюдал за превращением этанола, пропуская его через раскаленную глиняную трубку. При этом образовывался «*маслородный газ*», который при пропускании через серную кислоту давал масло, плавающее на поверхности кислоты.



Сегодня этот газ называется этиленом, а образующееся на поверхности кислоты масло — олигомерами этилена.

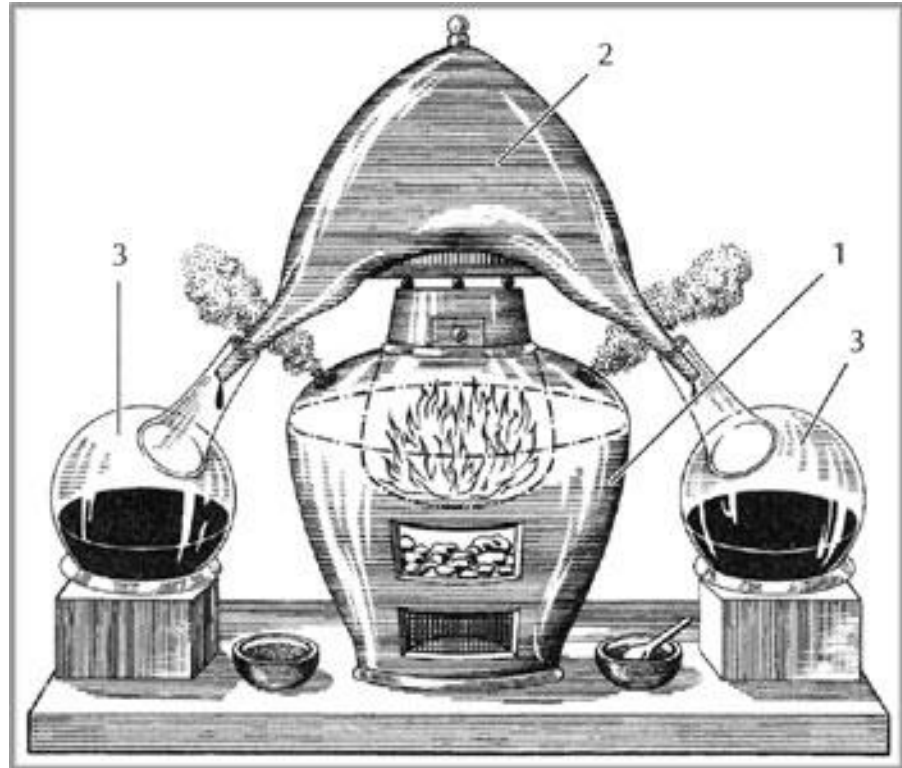


Член Королевской
шведской академии наук
Карл Шееле (1742-1786)
при пропускании спирта и
уксуса через раскаленную
глиняную трубку (**1782 г.**)
наблюдал образование
«фруктовой» эссенции с
прекрасным яблочным
запахом. Этой «фруктовой
эссенцией» был этилацетат.

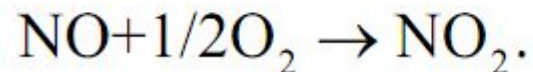
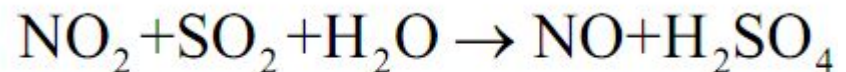
1793 год – камерный способ получения серной кислоты



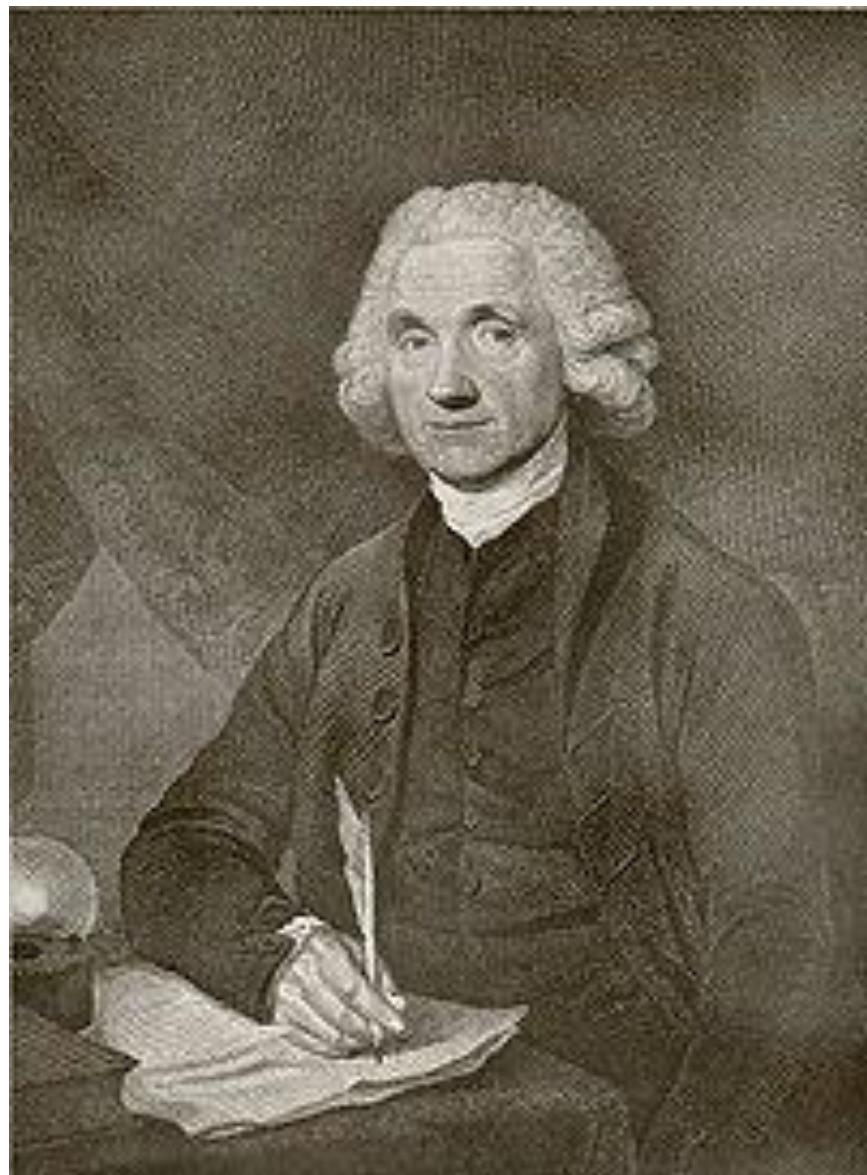
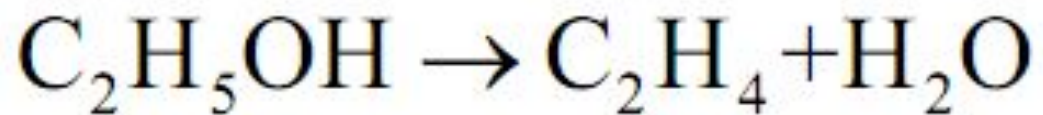
Шарль Бернар
Дезорм
Никола Клеман



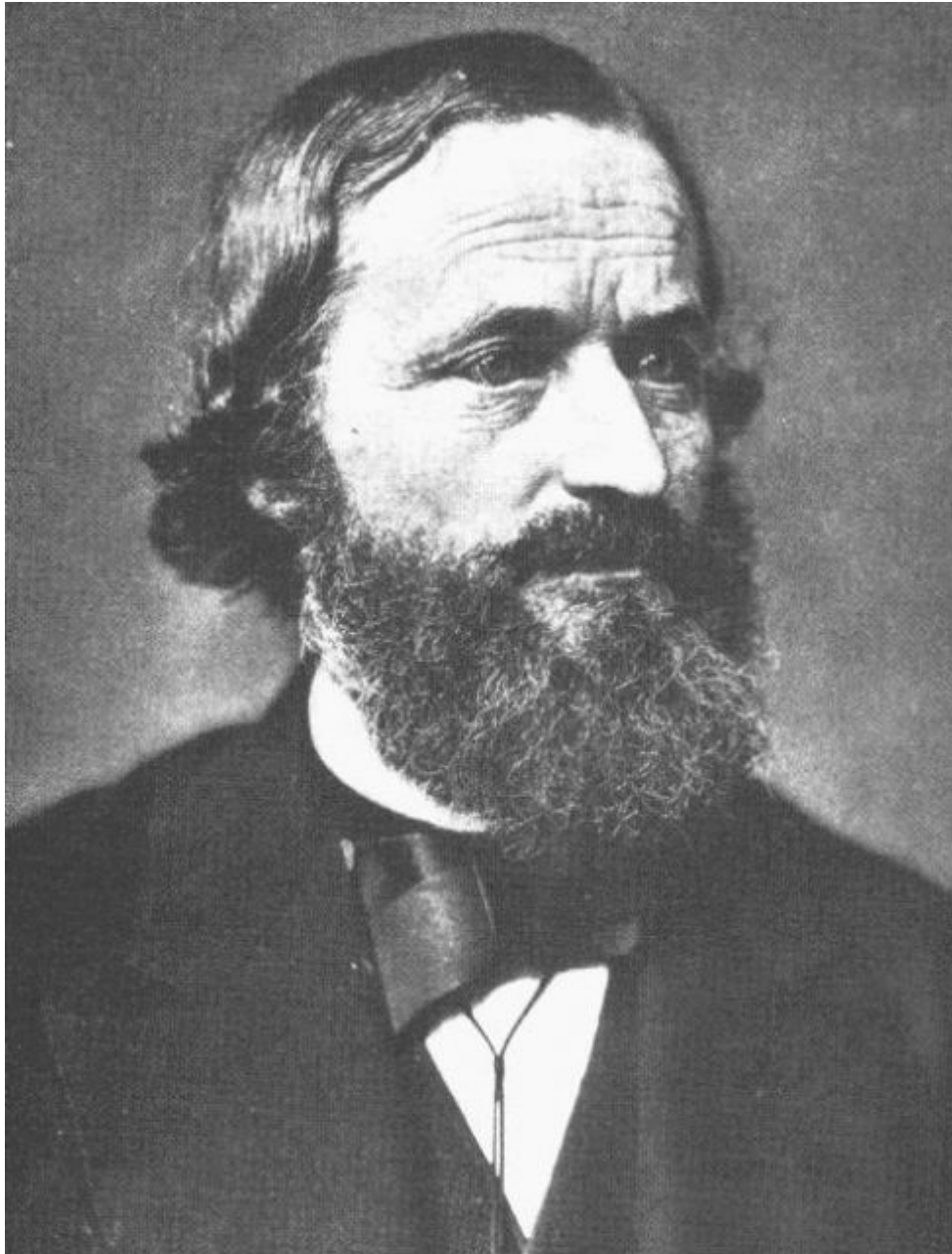
Дезорм и Клеман доказали каталитический механизм данной реакции. Катализатор - оксид азота (NO):



Гетерогенный
катализ: (1778 год) –
получение этилена при
прохождении паров
спирта через нагретую
глиняную трубку.



Джозеф Пристли



Академик Санкт-Петербургской академии наук **Константин Сигизмундович Кирхгоф** в 1812 году выполнял, как сейчас бы сказали, «импортозамещение в условиях экономических санкций» по разработке отечественного способа получения сахара, который перестал поступать в Россию из-за блокады, введенной *Наполеоном*. Подвергая гидролизу водную суспензию картофельного крахмала в присутствии *минеральных кислот*, Кирхгоф обнаружил (**и это имеет ключевое значение**), что количество кислоты до и после реакции остается неизменным.



В 1818 году наблюдал разложение пероксида водорода под действием щелочей, оксида марганца и благородных металлов.



Гемфри Дэви в 1817
году обнаружил
способность Pt
вызывать реакцию
оксида углерода и
кислорода.



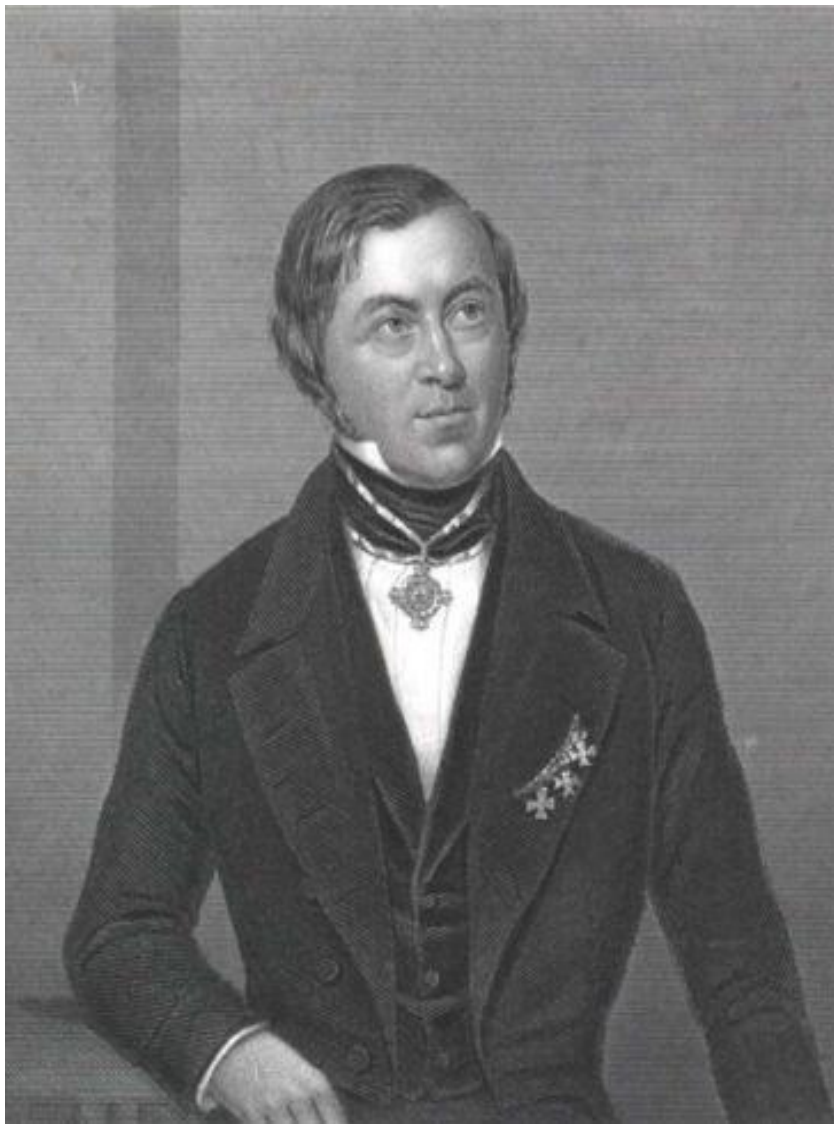
Эдмунд Дэви в **1820**
показал, что, если
смочить этиловым
спиртом порошок
металлической
платины, то
образуется
уксусная кислота.



Эдмунд Дэви



В 1822 году И.В.Деберейнер открыл окисление водорода на платиновой губке и предложил «огниво Деберейнера», предназначенное для зажигания струи водорода на платине.



Проанализировав данные по каталитическим реакциям определил понятие *«катализа»*: *«аномальные контактные реакции, которые протекают исключительно на твердых субстанциях»*

Элхард Митчерлих
1833 г.

И это
все?





Отдавая должное гениальному обобщению *Берцелиуса*, который увидел общую сущность в совершенно непохожих каталитических процессах, протекающих в гомогенных и гетерогенных системах, необходимо заметить, что его огромный авторитет в европейских научных кругах, как «*химика №1*» того времени сыграл отрицательную роль в становлении теоретических представлений о катализе. Пытаясь объяснить природу каталитических явлений, Берцелиус ввел представление о «*каталитической силе*», которая «*эмануруется катализатором и пробуждает в реагентах дремлющее в них сродство*», но сам катализатор в реакцию не вступает. Представления о «*каталитической силе*», которую по образному выражению *Юстуса фон Либиха*, «*нельзя не попробовать, ни потрогать*», были метафизическими, тем не менее, именно эти представления первоначально легли в основу теории катализа. Берцелиусовская идея насчет «*каталитической силы*» не была общепризнанной, но эксплуатировалась учеными почти до начала XX века.



Всё последующее развитие науки о катализе связано со стремлением понять, объяснить сущность, природу явления, так как идеалистическая концепция существования особой, *таинственной каталитической силы* не могла удовлетворить химиков, не давала им никаких указаний для практических и теоретических выводов.

Определение катализа Берцелиусом вызвало ряд возражений, *во-первых*, ссылки на какую-то новую, таинственную силу, *во-вторых*, утверждение, что катализатор вызывает реакцию, без него не идущую вовсе («дремлющее сродство»). В 1850 г. было показано на примере гидролиза сахара в присутствии кислот, что катализатор не вызывает, а *ускоряет* уже идущую реакцию.



Немецкий химик
Вильгельм Оствальд
в **1880** г. дал
определение
катализатора как
вещества, *«которое
изменяет скорость
реакции, не изменяя
энергетических
факторов реакции»*.

Но наиболее емким можно считать определение, данное

Георгием Константиновичем Боресковым в 1962 году:

*«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».*



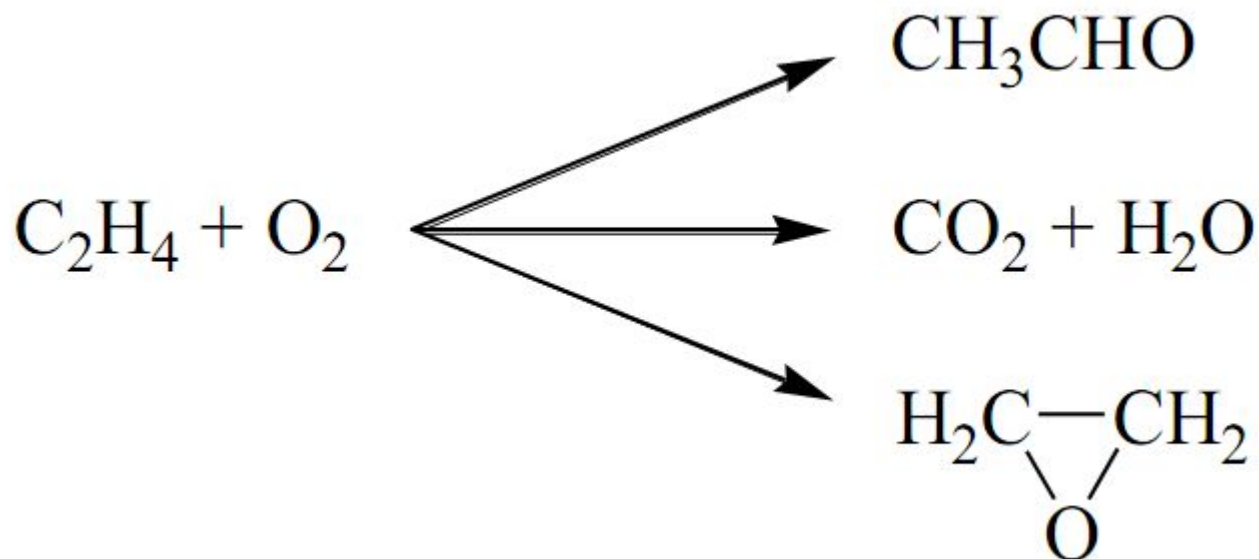


Офигеть!!! А я думала -

Разберем формулировку катализа «по Борескову»....

1) Возбуждение химической реакции

Первая важная особенность — говорится о возбуждении химических реакций, а не только ускорении. В чем же отличие? В качестве примера рассмотрим три возможных маршрута реакции окисления этилена:





Одно из направлений – реакция горения этилена на воздухе (полное окисление с образованием диоксида углерода и воды). Эта реакция протекает без катализатора при температуре 500–600°C, но может быть проведена и при 100°C при использовании катализатора (например, MnO_2). В данном случае катализатор ускорил реакцию, поскольку теперь она протекает при более низкой температуре.



В то же время существуют два других направления процесса окисления: в ацетальдегид и в оксид этилена. Эти продукты парциального (селективного) окисления этилена никогда не образуются без катализатора, хотя и разрешены термодинамически (т.к. для всех $\Delta_r G_{298} < 0$). Итак, все три реакции термодинамически возможны, но только одна из них протекает без катализатора. Следовательно, с помощью катализатора можно возбудить новые маршруты химических превращений, а не только ускорить их.

Таким образом, мы приходим к одному из главных выводов: *катализ может быть использован для ускорения всех термодинамически возможных химических реакций в рассматриваемой системе превращений.*

2) Изменение скорости химической реакции

В наиболее общем виде, ускорение химической реакции достигается за счет снижения активационного барьера реакции (E_a). Это следует из рассмотрения выражения для скорости каталитической (W_K) и некаталитической (W_0) реакции:

$$\frac{W_K}{W_0} \sim A \cdot \frac{e^{-\frac{E_a^{(k)}}{RT}}}{e^{-\frac{E_a^{(0)}}{RT}}} = A \cdot e^{\frac{-(E_a^{(k)} - E_a^{(0)})}{RT}}$$

Рассмотрим в качестве примера каталитическую реакцию разложения пероксида водорода в водных растворах:



Параметр	Тип катализатора				
	Без катализатора	Ионы Γ	Металлическая Pt	Ионы Fe^{3+}	Фермент Каталаза
$E_{\text{набл.}}$ кДж/моль	73	56	48	42	7
$\frac{W_K}{W_0}$	1.0	$1.1 \cdot 10^3$	$2.3 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^5$	$3.0 \cdot 10^{11}$

3) Промежуточные соединения в катализе

Следующим важным моментом в определении Борескова является указание на наличие *промежуточного химического взаимодействия* катализатора с реагирующими веществами при катализе. В общем виде каталитическую реакцию $A + B \rightarrow P$ можно представить в виде следующего уравнения:



Образование неустойчивых промежуточных соединений (интермедиатов) наблюдается во всех без исключения каталитических процессах — гомогенных, гетерогенных и ферментативных — и является ключевым фактором ускорения химических реакций. Именно поэтому катализ следует рассматривать как явление химическое, а не физическое.

И если на заре катализа образование интермедиатов было предсказано теоретически, то с усовершенствованием методов анализа это уже установленный факт.

4) Катализатор не расходуется в ходе реакции

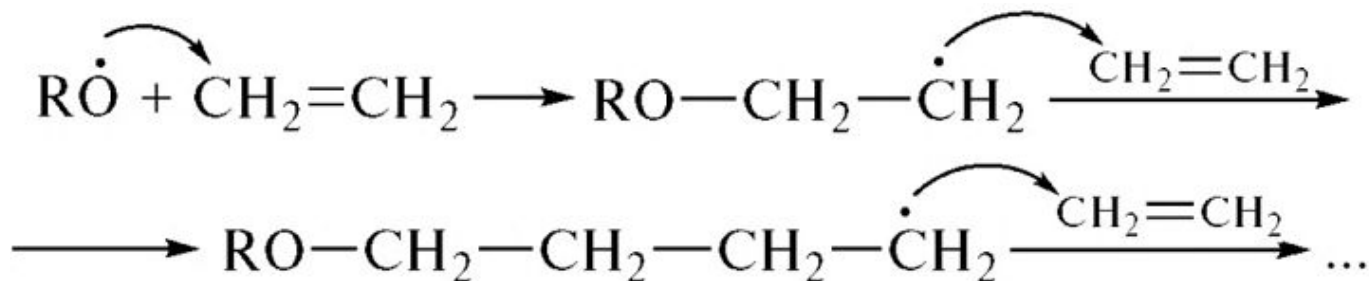
Это ключевой момент, который отличает катализатор от инициатора. Инициатор гибнет в ходе реакции на первых стадиях и при этом вносит свободную энергию своего превращения в реакционную систему, инициируя цепь химических превращений. Проиллюстрируем это на двух примерах.

1. Полимеризация этилена в присутствии инициатора

Процесс осуществляется в присутствии небольшого количества вещества-инициатора, способного распасться с образованием свободных радикалов. Пример такого инициатора – *перекись бензоила* $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-O-O-C(O)-C}_6\text{H}_5$:



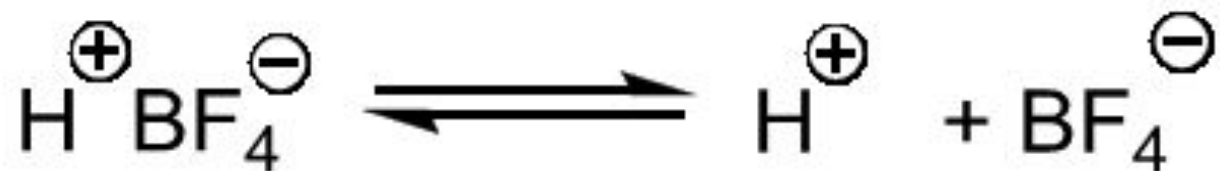
Активные радикалы (в общем случае $\text{RO}\cdot$), присоединяясь к молекуле этилена, вызывают дальнейшую цепь превращений:



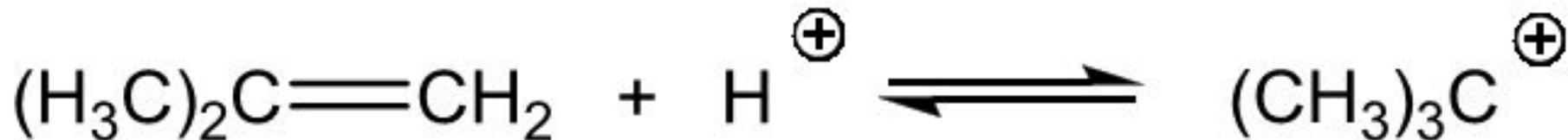
В результате полимеризации образуются длинные макромолекулы полиэтилена (с ММ от 30 000 до 800 000), на конце каждой из которых «пришит» фрагмент исходного инициатора. Т.о., инициаторы – это вещества, способные в малых количествах возбуждать химические реакции, в ходе которых они безвозвратно расходуются.

2. Каталитическая полимеризация изобутилена.

Для сравнения рассмотрим каталитическую полимеризацию изобутилена в присутствии HBF_4 . На первой стадии превращения в результате диссоциации кислоты генерируются активные частицы – протоны:



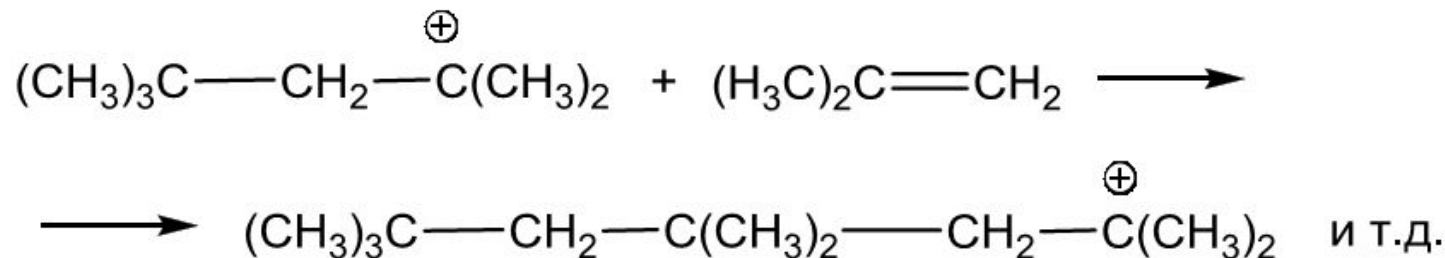
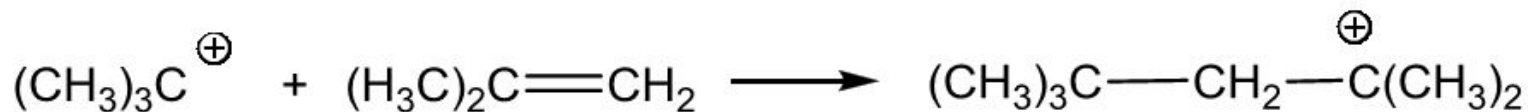
Взаимодействие изобутилена с протоном приводит к образованию *трет* - *бутильного катиона*:



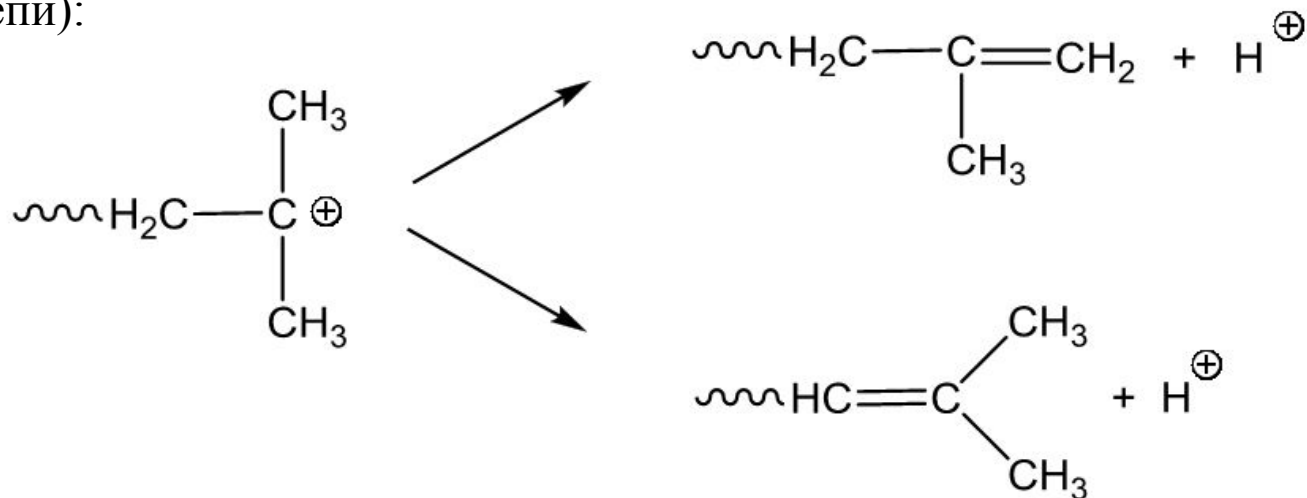


**В-о-о-о-т такой
катиончик**

Образующийся карбокатион далее инициирует цепь полимеризации:



Реакция завершается в результате отщепления протона от растущей молекулы полимера (обрыв цепи):



Т.о., протон инициировал цепь превращений, которая закончилась его возвращением в реакционную систему в неизменном виде. Замкнулся каталитический цикл, в результате чего образовался продукт реакции – полимер изобутилена, а катализатор (H^+) освободился для участия в новых циклах превращений.



Как-то так

Теории катализа

В истории химической науки катализ занимает совершенно особое место. Это одна из наиболее древних технологий, которые освоил человек и которая сейчас дает до 80% всей химической продукции и около 20% внутреннего валового продукта в экономически развитых странах.

Между тем, несмотря на почти 200-летнюю историю катализа как самостоятельного раздела науки, до сих пор не существует *теории каталитического действия*, которая могла бы предсказывать каталитические свойства веществ и теоретически рассчитывать скорости каталитических реакций.

Более того, по образному выражению одного из ученых - каталитиков, *«ни в одном из разделов современной науки человечество не затратило столь грандиозных усилий со столь ничтожными результатами, как в теории катализа».*



Менее эмоциональное, но широко распространенное и во многом справедливое мнение, что катализ скорее искусство, чем наука.



В настоящее время не существует общей удовлетворительной теории катализа, но твёрдо установлены характерные черты явления:

- катализатор обычно за счёт сил химической природы активно участвует в той или иной элементарной стадии реакции;
- характер этого взаимодействия таков, что катализатор выходит из него химически неизменным.

После установления химической сущности катализа будем придерживаться такого определения:

«катализ – ускорение химической реакции веществом-катализатором путём участия в образовании активного комплекса одной или нескольких стадий химического превращения, и не входящим в состав конечных продуктов».

Общая теория катализа пока не создана.....

Однако в настоящее время имеется ряд правдоподобных гипотез, относящихся к отдельным проблемам катализа.

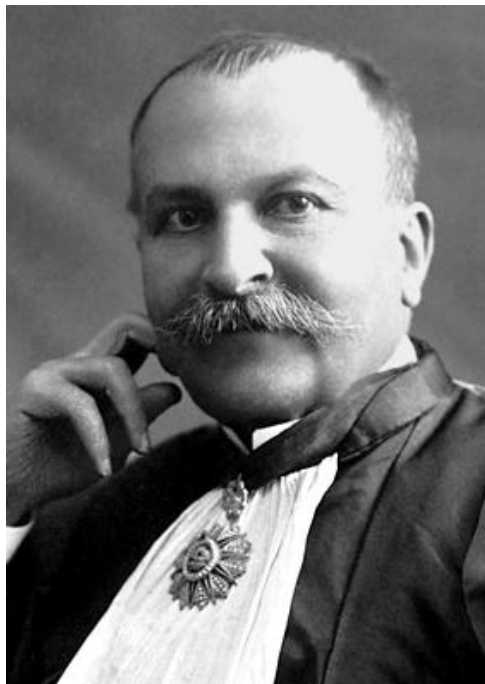


**Теория
объемных
промежуточных
соединений**

В 1866 г. *Дмитрий Иванович Менделеев* предложил химическую теорию промежуточных соединений в гетерогенном каталитическом процессе.

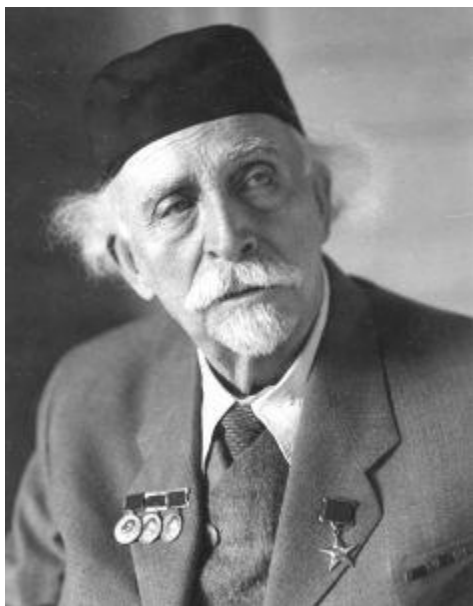
Согласно теории Д.И. Менделеева:

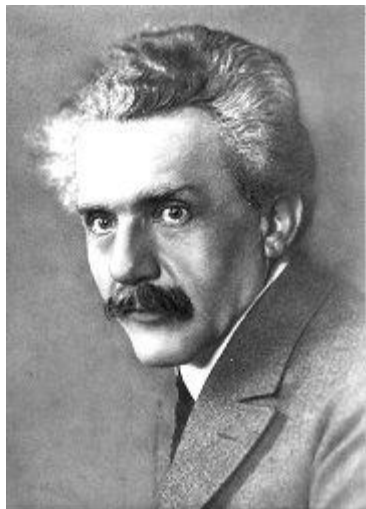
1. Свойства молекул на поверхности раздела фаз в энергетическом отношении отличаются от свойств молекул в объеме.
2. Процесс удерживания молекул на поверхности связан с выделением тепла, которое может идти на активирование молекул.
3. Молекулы на поверхности переходят в более реакционно способное состояние.
4. Реакции на границе раздела фаз идут с большими скоростями при невысоких температурах.



Идея образования промежуточных соединений развивалась далее Полем Сабатье и другими исследователями, особенно школой Николая Дмитриевича Зелинского.

Согласно этой идее катализатор образует с одним из реагентов промежуточное соединение, активируя данный агент и облегчая реакцию. Исходя из этого, подбор катализатора следует вести среди веществ, вступающих в реакцию с компонентами катализируемой реакции. Причем промежуточные соединения должны образовываться достаточно легко, но в тоже время не быть слишком прочными.





Основные положения теории промежуточных соединений сформулировал *Е. Н. Шпитальский* в 1926 г.:

1. Катализатор образует с реагирующим веществом реакционно-способное неустойчивое промежуточное соединение.

2. Образование промежуточного соединения — это относительно быстро протекающий обратимый процесс.

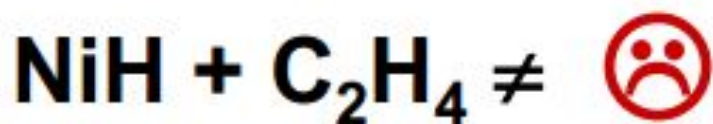
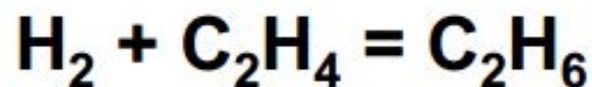
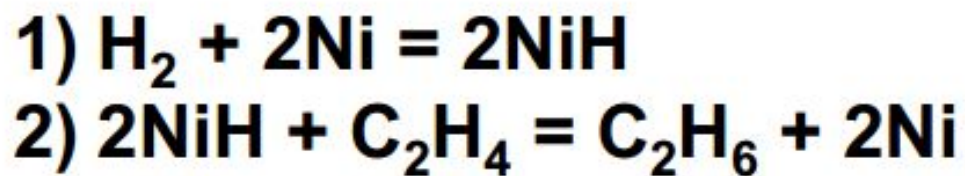
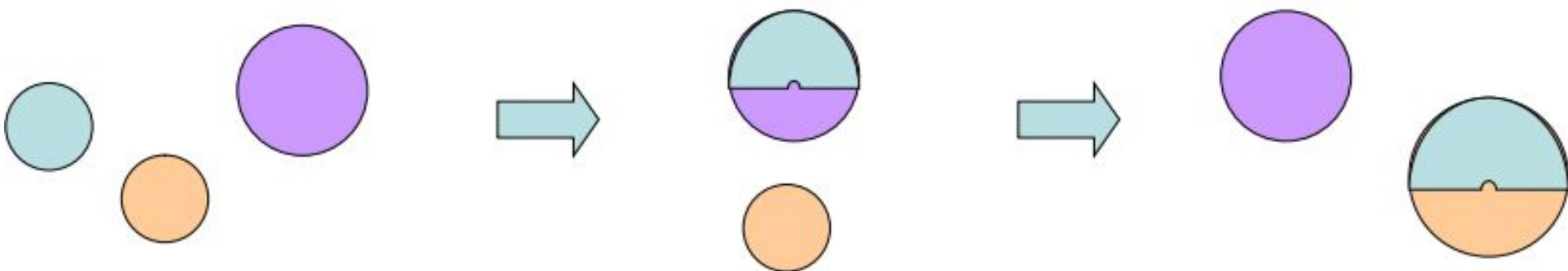
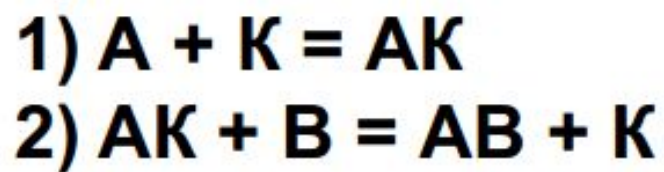
3. Неустойчивое промежуточное соединение относительно медленно распадается на продукты реакции и молекулы катализатора.

4. Общая скорость процесса пропорциональна концентрации промежуточного продукта.

Недостатки теории:

1. Отдельные стадии каталитического процесса, если их скорость измерять независимо, идут медленнее, чем суммарный каталитический процесс.

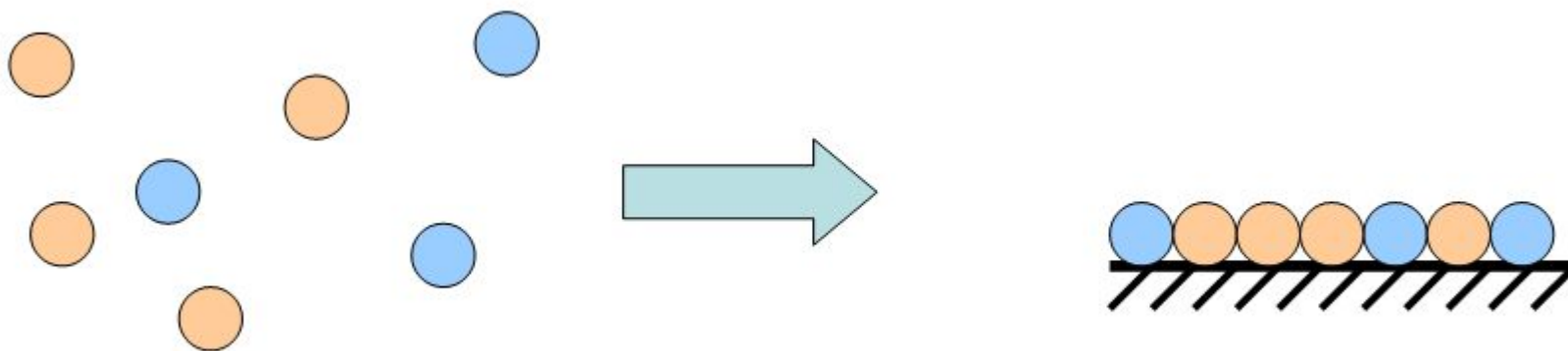
2. Теория не учитывает физического состояния поверхности катализатора: неоднородность поверхности, распределение активных центров и степень их активности. Не учитывается влияние технологии приготовления катализаторов.



Адсорбционная теория катализа



Роль первой физической теории в гетерогенном катализе играло представление *М. Фарадея* о том, что причиной ускорения реакции является адсорбция, т. е. «сгущение молекул в поверхностном слое». Согласно этой теории реакция происходит в адсорбированном слое на поверхности катализатора, причем полагалось, что ускорение реакции достигается за счет увеличения концентрации веществ в этом слое, т. е. на поверхности катализатора.



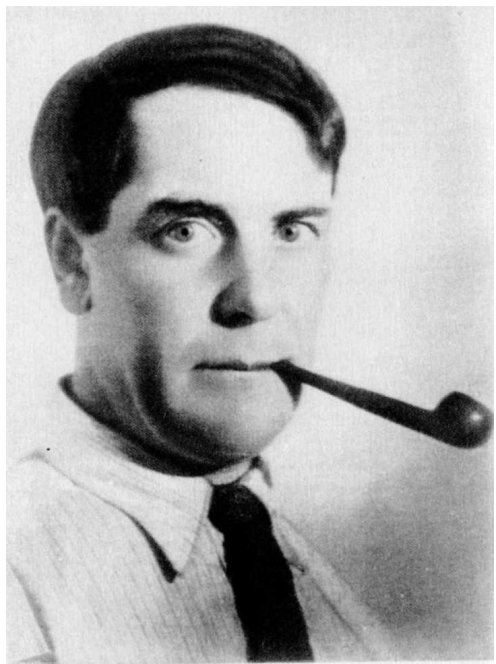


Однако хорошие адсорбенты не всегда хорошие катализаторы. Расчеты показывают, что возрастание скорости процесса за счет повышения концентрации веществ на поверхности катализатора ниже наблюдаемых на практике.

В современной адсорбционной теории, развитой *Г.М. Швабом* и *П. Поляни* возрастание скорости в присутствие катализатора объясняется тем, что катализатор деформирует связи в адсорбируемых молекулах, делая их более реакционно-способными. Энергия активации процесса при этом резко снижается и скорость процесса возрастает.

Недостатки данной теории:

1. Не учитывается химизм процесса.
2. Нет объяснения избирательности катализатора, т. е. преимущественного ускорения какой-либо избранной реакции из набора возможных.



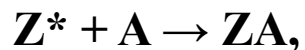
Теория поверхностных промежуточных соединений

Эта теория отражает сближение физических и химических представлений и является в настоящее время наиболее распространенной теорией гетерогенного катализа.

Сущность данной теории заключается в том, что здесь предлагается образование поверхностных промежуточных соединений. Эти соединения не являются отдельной самостоятельной фазой, т. к. в них атомы и молекулы катализатора, взаимодействуя с реагентами, сохраняют связь с кристаллической решеткой.

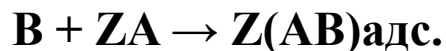
Теория поверхностных промежуточных соединений базируется на постадийной схеме катализа:

1. Взаимодействие молекулы одного из реагентов с активным центром на поверхности катализатора с образованием промежуточного соединения:

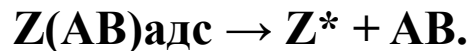


где Z^* – поверхностный активный центр; A – реагирующая молекула.

2. Взаимодействие молекулы другого реагирующего вещества с промежуточным соединением и образование адсорбированного продукта:



3. Десорбция продукта и регенерация активного центра:



Недостатки теории поверхностных промежуточных соединений:

1. Нет прямых доказательств участия промежуточных соединений в каталитическом процессе.

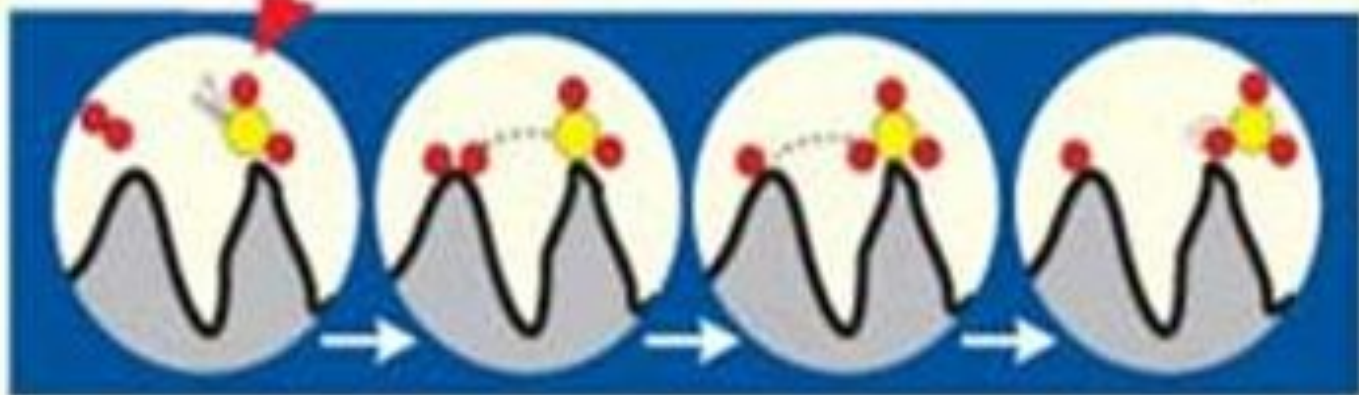
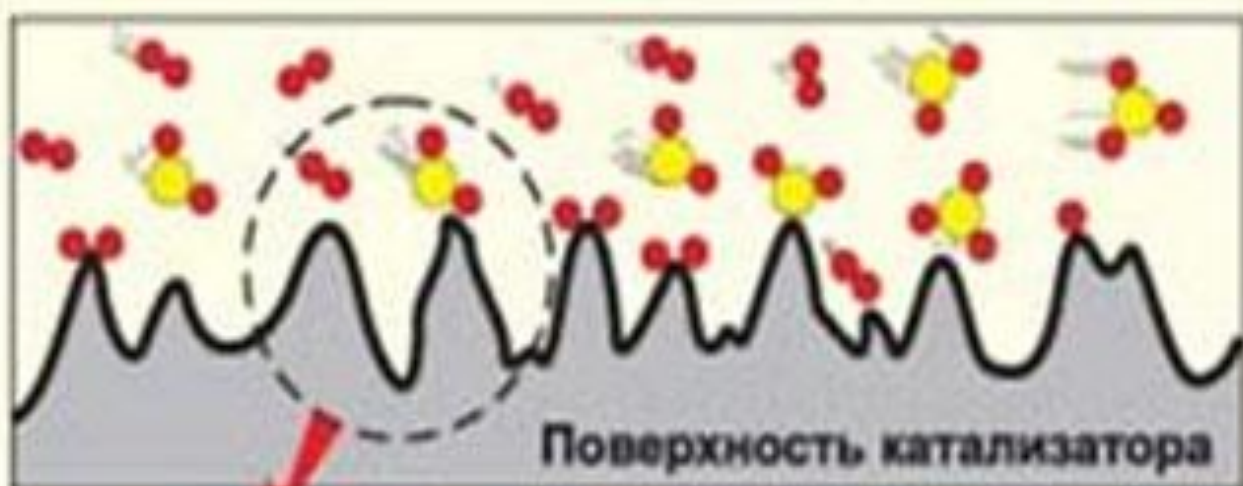
2. В ряде случаев экспериментально не подтверждается постадийный механизм протекания каталитических реакций.

**Теория
активных
центров
Х.С.Тейлора
(1931 г.)**

На поверхности твердого тела каталитически активными центрами являются те отдельные ее участки, которые *выступают* над поверхностью. Такими участками могут быть атомы и выемки между ними, пики и микротрещины, сдвиги в решетке. Такие “пики” обладают свободными валентностями и способны к образованию реакционно-способных промежуточных соединений.

Активные центры сильнее воздействуют на молекулы реагирующих веществ по сравнению с другими участками поверхности. При таком воздействии могут образовываться хемосорбированные промежуточные соединения, и процесс протекает через стадии *хемосорбции* или *активированной адсорбции*.

Эта теория подтверждается тем, что только небольшая часть поверхности катализатора является активной, а для полного отравления катализатора необходимо очень небольшое количество каталитического яда (не покрывающее поверхность моноатомным слоем), которое сорбируют активные центры.



**Теория
активных
ансамблей
Н.И.Кобозева**

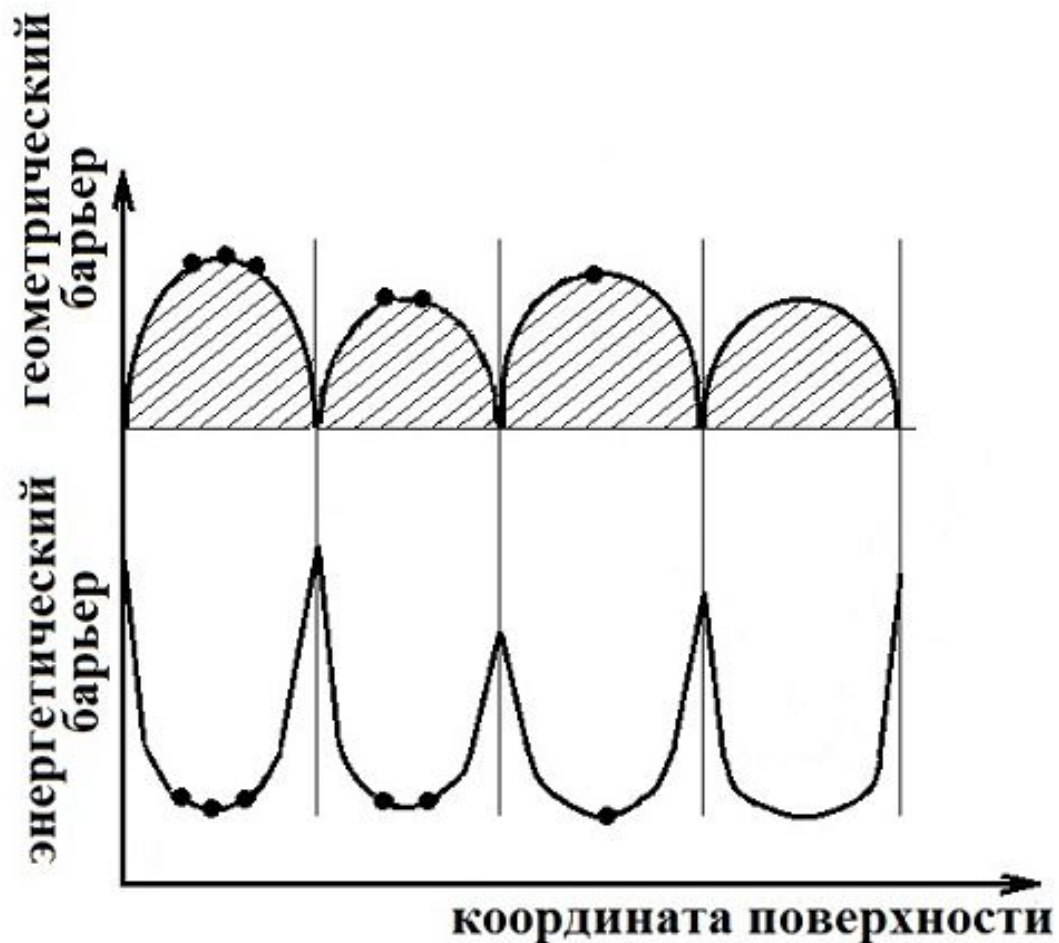
Была сформулирована Николаем Ивановичем Кобозевым в 1939 г.

Н.И. Кобозев считал, что катализ совершается на группе атомов катализатора на так называемом *активном ансамбле*.

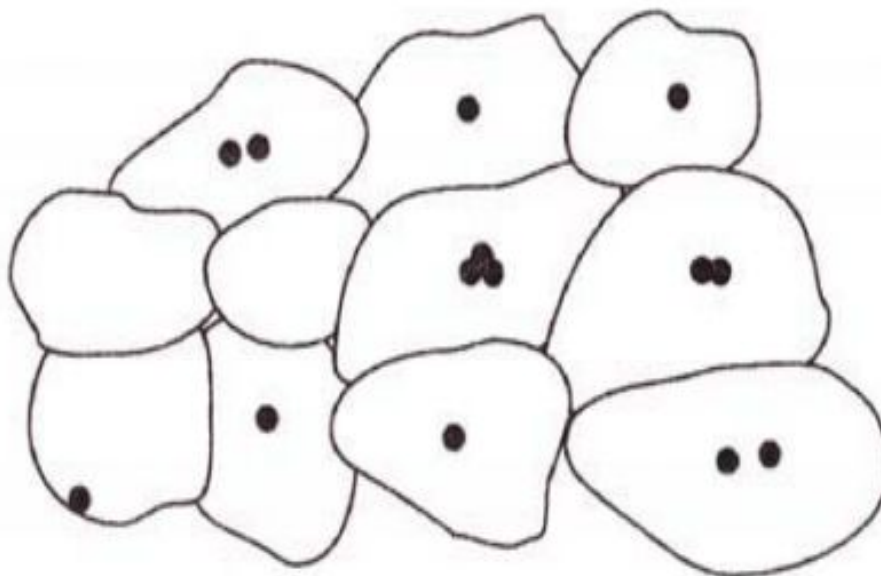
За активный ансамбль принимается активный центр, представляющий собой образование из нескольких атомов: так называемый *атомный ансамбль*, закрепленный на поверхности носителя адсорбционными силами. Теория Н.И. Кобозева распространяется на адсорбционные катализаторы. Это прежде всего катализаторы на носителях, в которых активный компонент наносится на каталитически неактивную подложку — носитель.



В своей теории Н.И. Кобзев исходит из того, что реальная поверхность носителя характеризуется блочным, мозаичным строением, в результате чего на поверхности возможно возникновение изолированных областей миграции, отделенных друг от друга энергетическими и геометрическими барьерами. Наглядно это можно представить следующим образом:

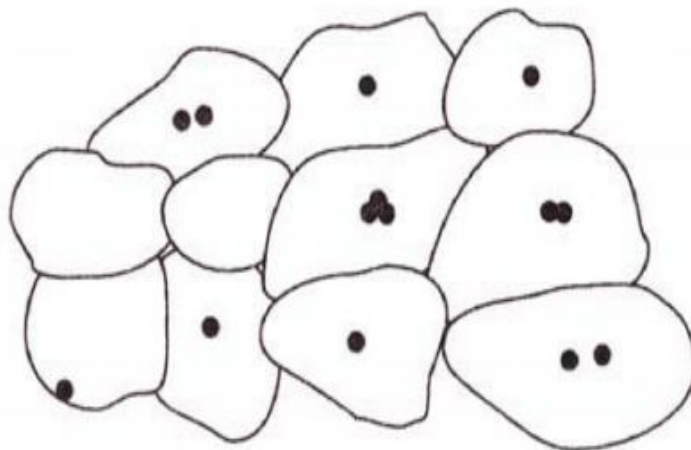


Отдельными миграциями могут быть как реальные ячейки, например, грани элементарных кристаллов, так и области носителя, прилегающие к центру адсорбции, характерные для энергетически неоднородной поверхности. Трещины и др. нарушения поверхности, дефекты кристаллов, нарушение стехиометрического состава, так же могут служить причиной возникновения областей миграций.



Атомы активной фазы, попавшие в результате миграционного движения по поверхности ячейки в одну область, ассоциируются в один n -атомный ансамбль. Для каждой конкретной реакции активным является ансамбль, состоящий из определенного числа атомов, например:

Реакция	Катализатор	Носитель	Структура активного комплекса	Число атомов в ансамбле
Синтез NH_3	Fe	Уголь, асбест, алюмогель	Fe_3	$n = 3$
$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	Pt	Алюмогель, силикагель	Pt_1	$n = 1$
Гидрирование этилена	Pt	Алюмогель, силикагель	Pt_2	$n = 2$



Мультиплетная теория А.А.Баландина

К 1930 г. в катализе общепринятыми являлись следующие закономерности:

1. Ускорение реакции, вызываемое катализатором, происходит в результате понижения энергии активации химической реакции.
2. Катализ происходит в мономолекулярном адсорбционном слое, непосредственно примыкающим к поверхности катализатора. При этом адсорбированные молекулы определенным образом ориентированы к поверхности.
3. Между адсорбцией и катализом не существует определенного рода прямой зависимости.

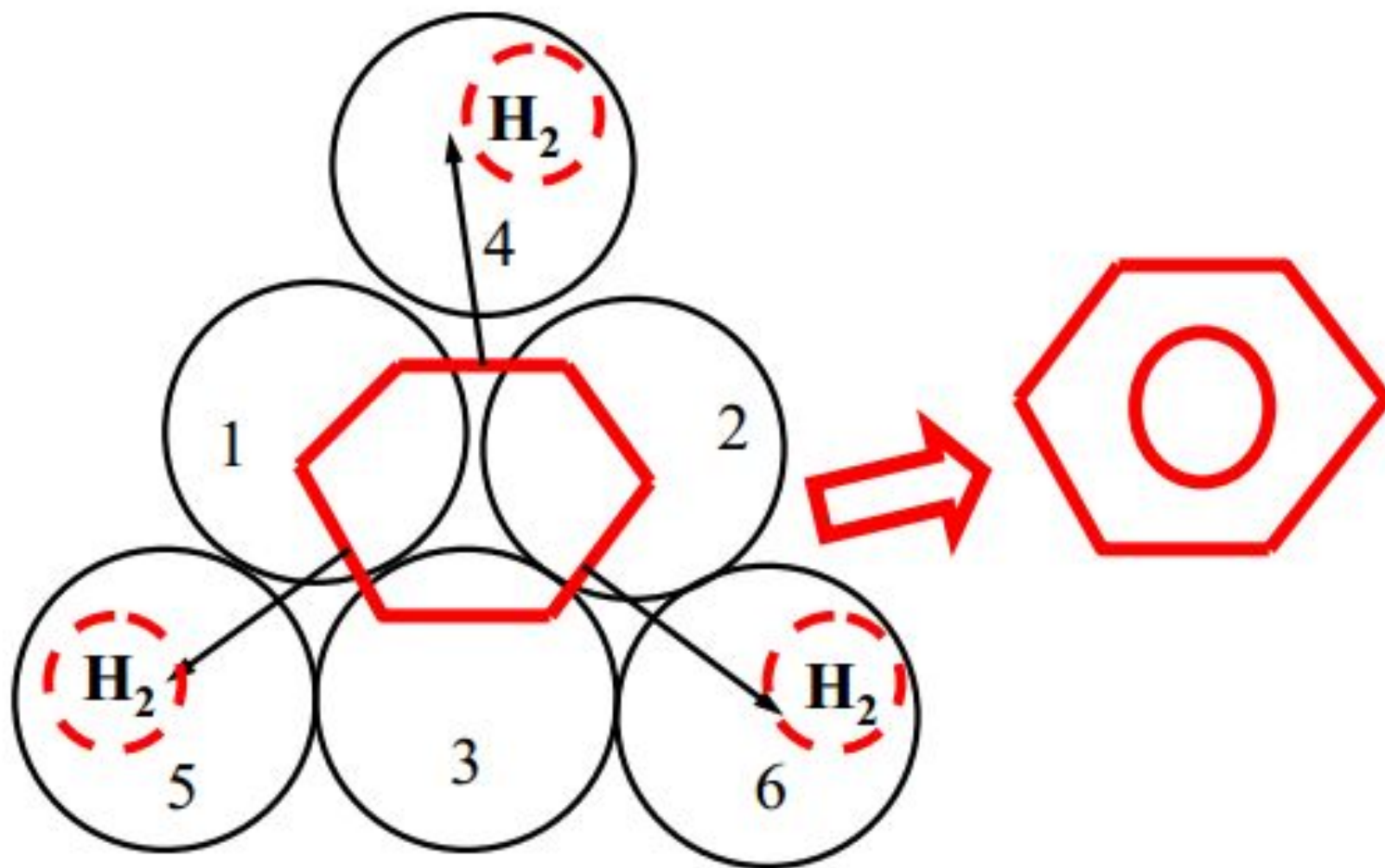
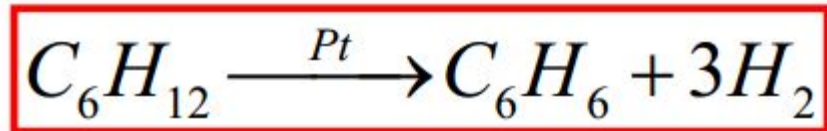
В основу мультиплетной теории Алексея Александровича Баландина легли принципы *структурного* и *энергетического соответствия*, объединяющие влияние химических и физических факторов в катализе.

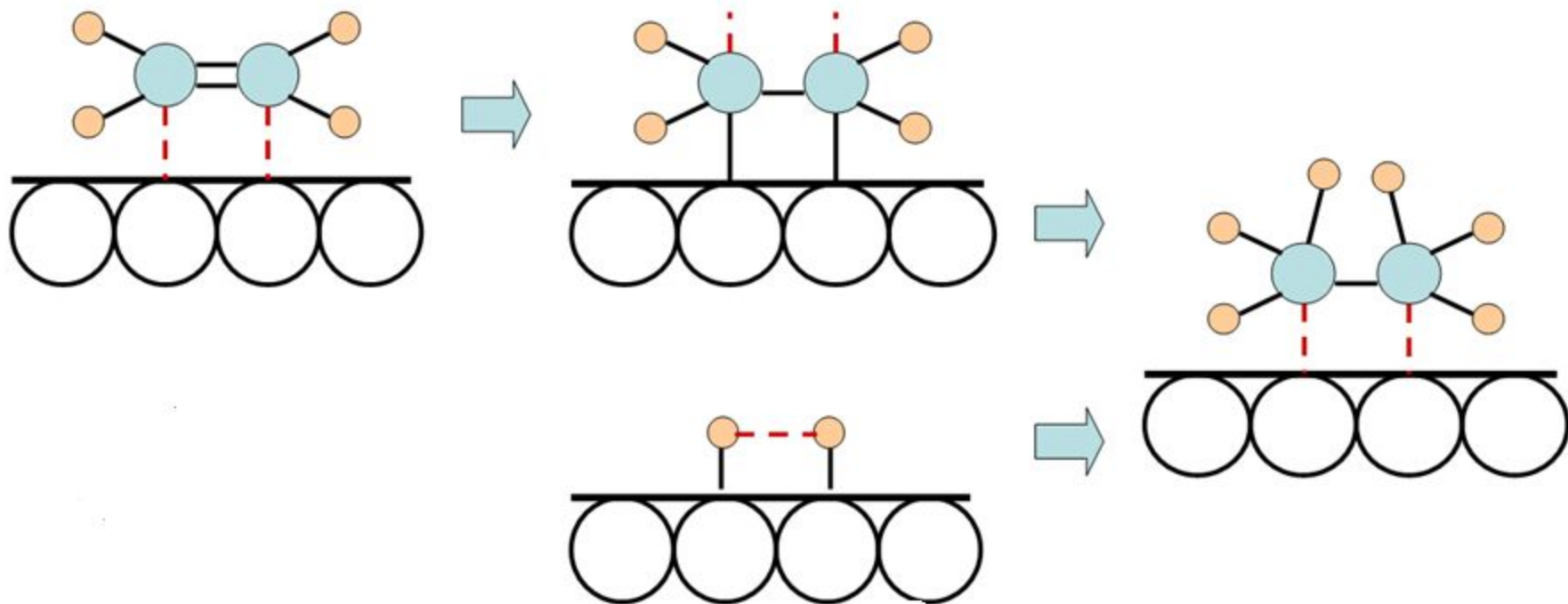
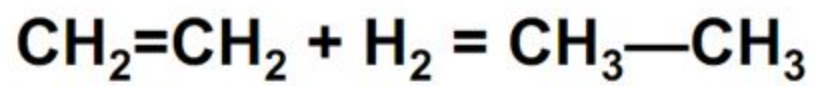


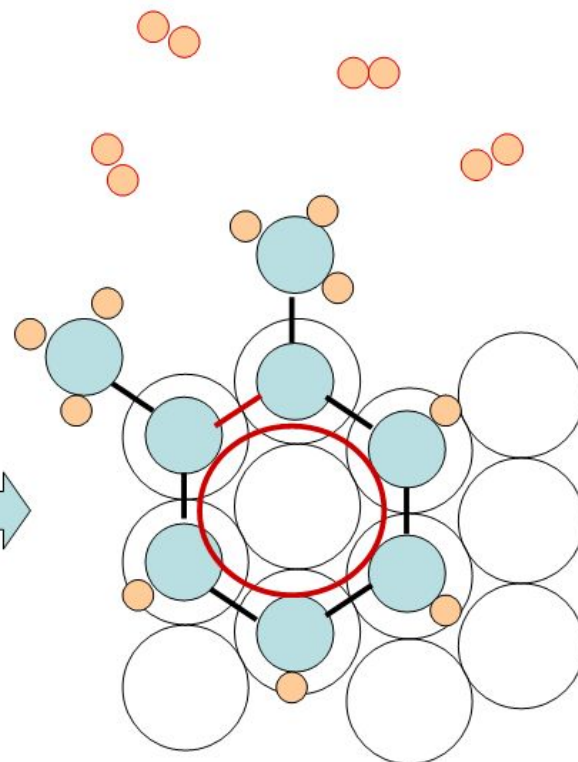
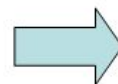
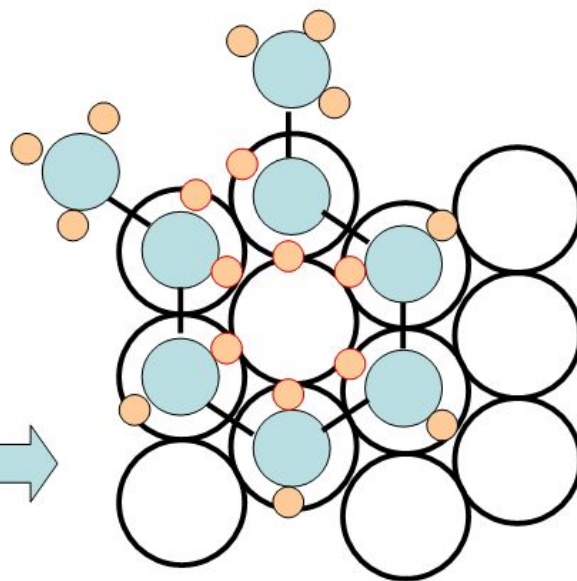
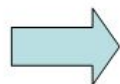
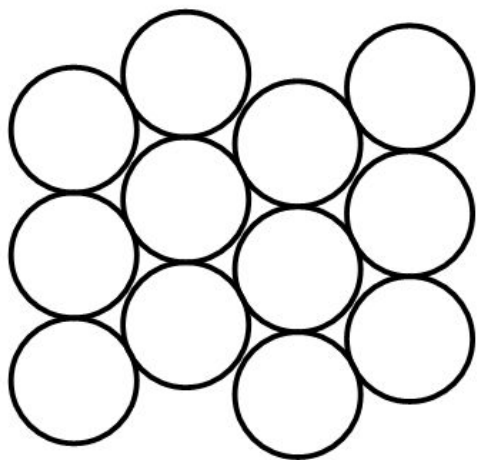
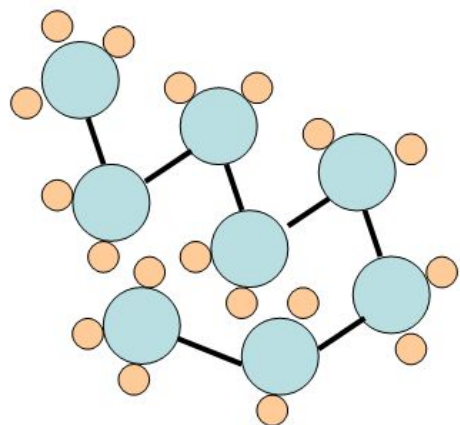
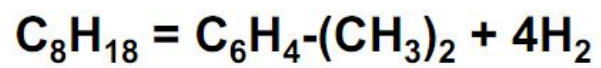
I. Структурное соответствие. Заключается в том, что для протекания каталитической реакции пространственное расположение атомов в реагирующих молекулах и катализаторе должно быть таким, чтобы молекулы своими реагирующими атомами налагались с сохранением валентных углов на катализатор, соприкасаясь с его атомами.

Валентно-химические силы действуют на малых расстояниях, т. е. при сближении на расстояние равное длине связи. Исходя из этого, основным принципом мультиплетной теории является возможность наложения молекул на активные центры поверхности кристаллической решетки катализатора.

Важным предположением теории является одновременная адсорбция всех компонентов реакции на группе активных центров катализатора, поскольку адсорбция многоатомной молекулы не может осуществляться одним атомом катализатора. Строго говоря, связь молекулы с одним атомом катализатора может возникнуть, но при этом будет наблюдаться только адсорбция, а каталитического акта нет, т. к. молекула недостаточно активирована для участия в реакции. Группа активных центров атома называется мультиплетом. Атомы катализатора в мультиплете должны находиться на определенном расстоянии друг от друга в соответствии с размером и геометрией адсорбирующихся молекул.







Следует отметить, что геометрическое соответствие между субстратом и катализатором, является лишь *необходимым*, но не *достаточным* условием реализации каталитического процесса. Так, металлическая медь кристаллизуется в кубической упаковке с межатомными расстояниями в решетке 0,256 нм. По этому показателю медь находится между платиной (0,277 нм) и никелем (0,249 нм) – активными катализаторами процессов гидрирования и дегидрирования. Казалось бы, металлическая медь в этих реакциях также должна быть весьма активной, однако эксперимент это не подтверждает. Медь не активна в гидрировании-дегидрировании углеводородов, поскольку для нее не выполняется второе принципиально важное условие. Это условие – ***принцип энергетического соответствия*** – было введено Баландиным в работах 1956 г.

Для эффективного катализа очень важно, чтобы катализатор хорошо связывал исходные вещества, а после реакции быстро избавлялся от связанных с ним продуктов реакции. То есть, часть химических связей должна легко образовываться, а другая часть – легко разрываться. Это – суть принципа энергетического соответствия: энергия связи катализатора с реагентом должна быть достаточно большой для эффективного связывания, но не слишком большой, чтобы комплекс «реагент-катализатор» легко превращался в продукты.

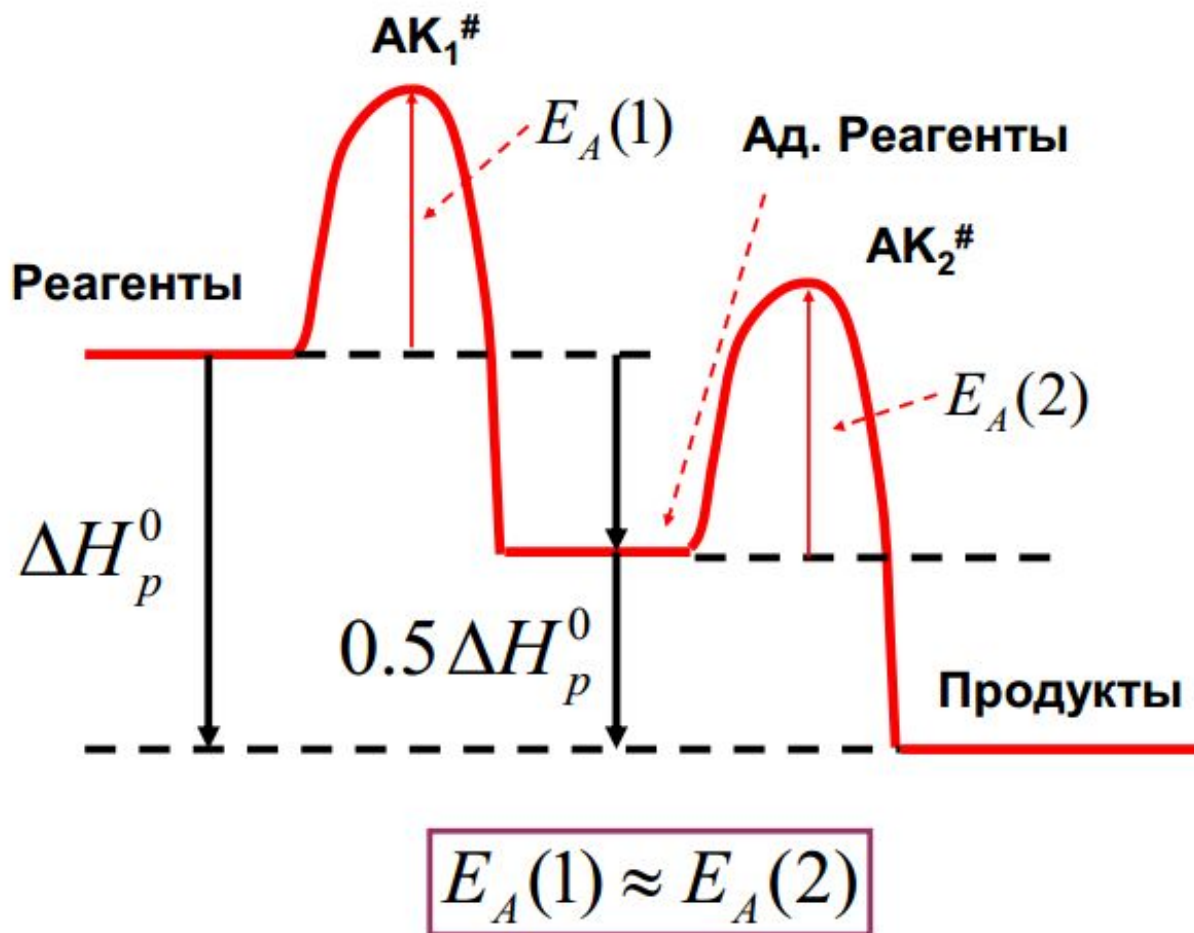
Каталитический процесс описывается схемой:



$\{A..B..C..D\}$ - «мультиплетный комплекс» на поверхности катализатора

Энергетическое соответствие между катализатором и катализируемой реакцией состоит в том, что энтальпия адсорбции и десорбции реагентов равна половине энтальпии реакции:

$$\frac{\Delta H_p^0}{2} = \Delta H_1 = \Delta H_2$$



Энергетическое соответствие катализатора катализируемой реакции (по Баландину). Ад. реагенты – мультиплетный комплекс.

Катализатор будет оптимальным, если на единице его поверхности находится наибольшее количество участков, для которых выполняются данные условия.

Электронная теория катализа



Лев Владимирович
Писаржевский
1920 год

Было замечено, что большинство катализаторов представляют собой вещества, проводящие электрический ток, т.е. проводники и полупроводники. Т.к. данный процесс связан с переходом электронов, то указанное свойство катализатора должно играть важную роль в каталитических процессах.



Федор Федорович
Волькенштейн
1950 год

Электронная теория катализа основывается на том, что каталитическое действие поверхности катализатора обусловлено взаимодействием хемосорбированной органической молекулы с электронами твердого тела катализатора, которые выступают как активные центры, на которых происходит химическое взаимодействие молекул.

Теория пересыщения С. З.Рогинского



Симон Залманович
Рогинский

Теория не конкретизирует структуру и природу активной поверхности, а выделяет в качестве носителей особые свойства активной поверхности — *термодинамические неустойчивые состояния, обладающие избыточной свободной энергией.*

Мерой избыточной свободной энергии поверхности может служить ее **пересыщение** — т. е. *изменение свободной энергии при переходе от заданного системе состояния к устойчивому, равновесному состоянию при данных условиях.*

Избыточная свободная энергия твердого тела непосредственно не проявляется в катализе — она служит предпосылкой образования отдельных структур, обладающих желаемыми свойствами, в том числе и каталитическими.

Для получения активных структур процесс приготовления катализаторов необходимо проводить в условиях далеких от термодинамического равновесия. При этом образуются наиболее дефектные несовершенные структуры, обладающие избыточной свободной энергией.

Условия получения активных катализаторов:

1. Целесообразно катализатор готовить быстро. Чем быстрее идет процесс, тем больше вероятность образования неравновесных состояний, тем больше пересыщение поверхности, тем активнее катализатор.
2. При восстановлении катализаторов в динамических условиях следует увеличивать скорость подачи газа—восстановителя для максимального удаления продуктов реакции и создания максимального пересыщения.
3. При эндотермических процессах приготовления катализаторов, выгодно работать при максимально высоких температурах (до области спекания) с быстрым подъемом температуры.
4. Если катализатор готовится по многостадийному процессу, то каждую стадию следует проводить так, чтобы пересыщение суммировалось по стадиям и было максимальным.

Достоинства теории

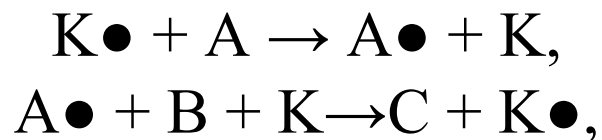
1. Впервые дана количественная трактовка связи свободной энергии поверхности с ее активностью.
2. Теория дает указание, как получить активный катализатор.

Недостатки теории

1. Отсутствует представление о том, как построены активные центры.
2. Остается неясным вопрос о максимальном пересыщении: нельзя увеличивать пересыщение до бесконечности.
3. Недостаточно выяснен вопрос о стабильности полученных пересыщений.
4. В ряде случаев активность катализатора не зависит от способов его приготовления, а формируется в процессе разработки и эксплуатации катализатора.

Цепная теория катализа

Н. Н. Семёнов и В. В. Воеводский считали, что причиной ускорения каталитических процессов является цепной механизм реакции, который зарождается на поверхности катализатора благодаря его радикальному характеру, при этом катализатор рассматривается как радикал, дающий начало цепным превращениям. Для реакции $A + B \rightarrow C$, протекающей на катализаторе в две стадии, имеем:



При взаимодействии молекулы A с катализатором получается радикал $A\bullet$, легко вступающий в дальнейшие превращения. Так иногда на поверхности твёрдого тела в результате взаимодействия с реакционной средой образуются радикалы, которые десорбируются в объём и дают начало цепным реакциям. Однако цепной механизм не является общим механизмом катализа.





А. А. Ковальский (1946 г.) предложил метод, позволяющий экспериментально установить зону протекания каталитической реакции. Катализатор наносят на стенки реакционной трубки, помещают в центре и у стенки термодпары, выводят реактор на рабочий режим и отмечают, где выше температура. Если при проведении экзотермической реакции температура в центре выше, чем у стенки, то можно говорить о протекании реакции не только на поверхности катализатора, но и в объёме. Однако, большинство реакций протекает на поверхности твёрдого катализатора.

Химическая теория Г.К. Борескова

Основные положения теории



Георгий Константинович
Боресков

1. Изменение скорости химической реакции при гетерогенном катализе вызывается промежуточным поверхностным взаимодействием реагирующих веществ с катализатором. Активность твердого катализатора определяется его химическим строением.
2. Каталитическая активность присуща поверхности кристаллических твердых тел и не связана с особым состоянием или особыми структурными элементами их поверхности.
3. Удельная каталитическая активность (активность единицы поверхности) катализаторов постоянного состава примерно одинакова. Основным фактором, определяющим удельную каталитическую активность катализатора, является химический состав или химическое строение.
4. Повышение общей активности катализатора, характеризующее промышленную ценность, достигается увеличением работающей поверхности катализатора.

Для массивных катализаторов (фольга, сетка, проволока) работающая поверхность равна полной величине поверхности катализатора. Если катализатор пористый, имеющей значительную внутреннюю поверхность, то скорость диффузии может оказаться недостаточной для выравнивания концентраций реагентов в потоке и в глубине зерна.

В этом случае в рабочую поверхность будет входить лишь доля от внутренней поверхности катализатора. Доля работающей поверхности зависит от удельной активности, пористой структуры, размера зерен катализатора, температуры, состава реакционной смеси и т. д.

$$A = a_u \cdot S \cdot \alpha$$

где A — общая каталитическая активность; a_u — удельная каталитическая активность; S — рабочая поверхность катализатора; α — доля работающей поверхности катализатора.

Достоинства теории

1. Если единственным фактором, определяющим величину удельной активности, является химический состав катализатора, то тем самым устанавливается определенная зависимость каталитической активности от положения элементов в периодической таблице Менделеева.
2. Удельная каталитическая активность катализатора не зависит от способа его приготовления, что подтверждается экспериментально.



**Презентация
закончена.**