

4.4. КАТАЛИЗ

Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии катализатора.

Различают

положительный катализ – скорость реакции увеличивается;

отрицательный катализ (или **ингибирование**) – скорость реакции уменьшается.

Гомогенный катализ – если катализатор находится в одной фазе с реагентами.

Гетерогенный катализ – если катализатор и реагенты находятся в разных фазах.

Катализатор – вещество, которое участвует в химической реакции и изменяет ее скорость, но не входит в состав конечных продуктов и остается неизменным после завершения химической реакции.

Ингибитор – катализатор, замедляющий химическую реакцию.

Ферменты – биологические катализаторы белковой природы.

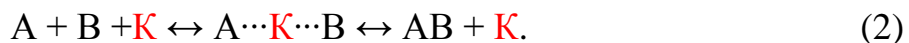
Механизм действия катализатора

Рассмотрим механизм действия катализатора на примере положительного катализа.

Согласно теории активированного комплекса химическое взаимодействие А и В (реакция 1) происходит через образование промежуточного соединения – активированного комплекса А…В. При этом скорость химической реакции при данной температуре определяется скоростью образования активированного комплекса А…В (рис. 4.1), которая зависит от величины энергии активации, т.е. от высоты энергетического барьера, который системе необходимо преодолеть для образования А…В.



При введении в реакционную систему катализатора, который стехиометрически не является реагентом, происходит его взаимодействие с участниками данной реакции (2) с образованием тех или иных промежуточных соединений и его включение в структуру активированного комплекса А…К…В (рис. 4.1). При этом энергия активации уменьшается на величину ΔE . В случае наличия нескольких переходных состояний реакция будет идти в основном по пути с наименьшим активационным барьером. После реакции катализатор регенерируется.



Таким образом,

механизм действия катализаторов заключается в изменении высоты энергетического барьера химической реакции.

В случае положительного катализа в присутствии катализатора энергетический барьер химической реакции уменьшается, отрицательного (ингибирования) – увеличивается.

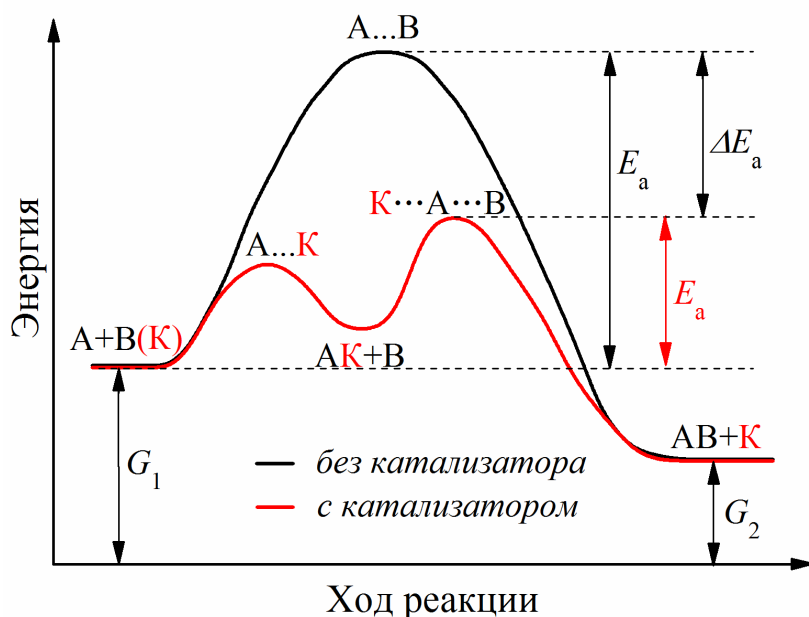


Рисунок 4.1 Энергетическая диаграмма химической реакции

Важно!

- Катализатор не оказывает влияния на изменение термодинамического потенциала в результате процесса. Следовательно, он не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса (процесса, для которого в данных условиях $\Delta G > 0$).
- Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций, он лишь изменяет скорость достижения равновесного состояния.
- В состоянии равновесия ($\Delta G = 0$) катализатор в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции.
- Для заметного каталитического действия обычно достаточно очень малого количества катализатора. Каждая молекула катализатора может заставить вступить в реакцию миллионы молекул реагирующих веществ в секунду.
- Смесь катализаторов часто действует значительно сильнее по сравнению с действием отдельных катализаторов.

Характеристики катализатора

Активность катализатора (A) – характеризует изменение скорости данной реакции при введении в реакционную систему катализатора. Определяется активность катализатора как отношение констант скоростей каталитической и не каталитической реакций:

$$A = \frac{k_k}{k} = \frac{a_1 \exp(-E_k/RT)}{a_2 \exp(-E/RT)}$$

Поскольку константа скорости химической реакции находится в экспоненциальной зависимости от величины энергии активации, уменьшение последней вызывает значительное увеличение константы скорости.

Для случаев, когда каталитическая и некаталитическая имеют один порядок (предэкспоненциальные коэффициенты в уравнении Аррениуса для них равны), активность катализатора определяется как

$$A = \exp \frac{\Delta E}{RT}$$

Удельная каталитическая активность (a) – каталитическая активность, отнесенная к:

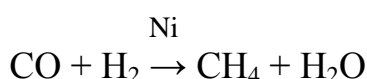
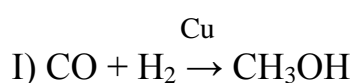
- числу молей катализатора в единице объема, т.е. к концентрации катализатора в системе (для гомогенного катализа);
- единице массы катализатора (для гетерогенного катализа).

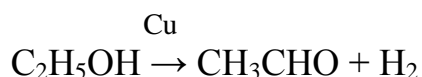
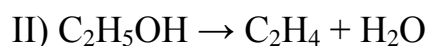
Специфичность – способность катализатора ускорять только одну или группу однотипных химических реакций из числа термодинамически возможных в данных условиях.

Например: многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т.д.

Селективность (или избирательность) – способность ускорять один из возможных путей реакции, если она может протекать по разным направлениям с образованием различных продуктов.

Например: применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ можно получать различные продукты:





Температура зажигания – минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скорости. Чем выше активность катализатора, тем ниже температура его зажигания:

$$T_3 = \frac{K}{A},$$

где K – константа, зависящая от природы катализатора.

Пористость катализатора – характеризует его удельную поверхность и, следовательно, влияет на поверхность контакта катализатора с реагентами.

Для каталитических процессов большое значение имеет доступность поверхности твердого катализатора для реагирующих веществ, так как чем больше поверхность контакта, тем выше скорость превращения их в целевые продукты в единицу времени на том же катализаторе.

Пористость катализатора определяется отношением свободного объема пор к общему объему катализатора и характеризуется его удельной поверхностью, то есть поверхностью, отнесенной к единице масс или объема катализатора.

Теории активных центров в гетерогенном катализе

Экспериментальные данные о гетерогенном катализе свидетельствуют, что каталитически активной является не вся поверхность катализатора, а только небольшая ее часть. В теориях гетерогенного катализа рассматриваются различные модели строения поверхности.

Однородная поверхность представляется как поверхность, на всех адсорбционных центрах которой теплота адсорбции одинакова, а каталитическое превращение идет с одной и той же энергией активации. В реальных условиях такие поверхности встречаются редко и наиболее вероятны для металлических катализаторов.

Неоднородная поверхность может быть выражена в энергетической неравноценности активных центров. Тогда реагирующее вещество, попадающее на поверхность, будет распределяться по центрам адсорбции в соответствии с энергией этих центров, и реагировать с соответствующей энергией активации.

Неоднородность поверхности может быть также *геометрической* и определяться блочной разобщенностью поверхности катализатора. Реагирующее вещество, попадая на тот или иной блок, будет адсорбироваться на нем; если данный центр является каталитически активным, реагировать на

центрах внутри блока, независимо от наличия более активных (энергетически) центров на других блоках. Т.е. решающим является не энергетическое распределение, а распределение центров по геометрическим блокам.

Все современные теории гетерогенного катализа основываются на представлениях о существовании каталитически активных центров, но конкретное строение таких центров в различных теориях представляется несколько разным.

Мультиплетная теория катализа А.А. Баландина (1929 г.)

Мультиплетная теория А.А. Баландина конкретизировала понятие активный центр и сопоставить его строение и состав со строением молекул, которые подвергаются превращению.

Основные положения теория А.А. Баландина:

1. *Принцип геометрического (структурного) соответствия* – каталитически активный центр представляет собой совокупность определенного числа адсорбционных центров, расположенных на поверхности в геометрическом соответствии со строением молекулы, которая подвергается превращению.

2. При адсорбции молекул на активном центре мультиплетный комплекс, в результате чего происходит перераспределение связей, которое приводит к образованию продуктов реакции.

3. *Принцип энергетического соответствия* – энергия активации гетерогенной каталитической реакции является сложной величиной; в первом приближении зависит от двух составляющих, одна из которых определяется энергией связи между атомами в реагирующей молекуле, а вторая – энергией взаимодействия реагирующей молекулы с атомами катализатора при образовании мультиплетного комплекса.

Теория активных ансамблей Н.И. Кобозева (1939 г.)

Основное положение теории формулируется следующим образом:

Носителем каталитической активности является находящаяся на поверхности атомная (докристаллическая) фаза катализатора, относительно которой поверхность носителя (или кристаллическая фаза самого катализатора) является инертной подкладкой. Для каждого процесса каталитически активным центром является ансамбль из определенного числа n атомов катализатора.