

Лекция № 13



Гомогенный и гетерогенный катализ

Механизмы протекания каталитических реакций

Особенности кинетики гетерогенных реакций

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

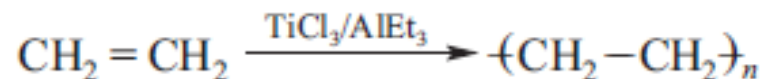
ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ, ускорение химической реакции в присутствии катализатора, который находится в одной фазе с исходными реагентами (субстратами) в газовой фазе или растворе

Классификация гомогенно-каталитических реакций

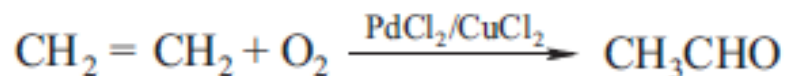
По фазовому состоянию	По механизму катализа	По типу взаимодействия между реагирующими веществами и катализатором
жидкофазные (в растворах) газофазные	ионные, радикальные молекулярные каталитические реакции	кислотно-основные окислительно- восстановительные

Примеры промышленных гомогенных процессов

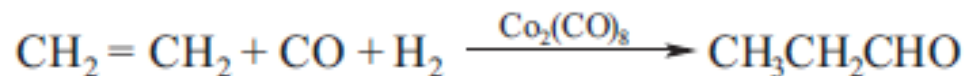
1. Полимеризация алкенов на катализаторах Циглера–Натты:



2. Окисление алкенов (Вакер-процесс):



3. Гидроформилирование (оксосинтез):



Примеры газофазного и жидкофазного катализа

Газофазный	Жидкофазный
<p>Окисление диоксида серы оксидами азота</p> $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{NO} SO_3$	<p>Кислотный гидролиз сложных эфиров</p> $CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$
<p>Разложение ацетальдегида, катализируемое парами иода</p> $CH_3CHO \xrightarrow{I_2, \text{пар}} CH_4 + CO$	<p>Окисление толуола до бензойной кислоты в присутствии солей марганца или кобальта</p> $C_6H_5CH_3 \xrightarrow{[O][Co^{2+}, Mn^{2+}]} C_6H_5COOH + H_2O$
<p>Окисление метана в формальдегид, ускоренное оксидами азота</p> $CH_4 + O_2 \xrightarrow{NO} HCHO + H_2O$	<p>Гидратация этилена в производстве этанола в присутствии серной кислоты</p> $C_2H_4_{(гидратор)} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5OH$

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

преимущества	недостатки
<p><input type="checkbox"/> высокую общую активность</p> <p><input type="checkbox"/> низкие температуры</p> <p><input type="checkbox"/> высокую селективность</p> <p><input type="checkbox"/> все химически индивидуальные частицы катализатора являются активными центрами и могут принимать участие в каталитическом процессе, образуя промежуточные соединения с реагентами</p>	<p><input type="checkbox"/> не технологичны. Требуется введение в технологический процесс сложной стадии отделения катализатора от реагентов и продуктов, что увеличивает трудоемкость, металлоемкость и затрудняет создание непрерывного процесса.</p> <p><input type="checkbox"/> Большие трудности возникают при регенерации, например, металлокомплексных катализаторов, тогда как регенерация традиционных гетерогенных катализаторов обычно сводится к выжиганию смолообразных продуктов в токе воздуха.</p> <p><input type="checkbox"/> Гомогенные металлокомплексные катализаторы не могут быть применены для реакций, которые по требованиям термодинамики должны проводиться при высоких температурах. Верхняя температурная граница применения гомогенных катализаторов определяется прежде всего <i>температурой кипения растворителей и температурой разрушения комплексов.</i></p>

Основные характеристики катализаторов

Эффективность катализаторов в промышленных каталитических процессах во многом зависит от их технических характеристик:

❑ Каталитическая активность, которая определяется количеством веществ, реагирующих в единице объема катализатора за единицу времени при определенных условиях.

❑ Температура зажигания катализатора.

❑ Селективность: характеризуется отношением скорости получения желаемого продукта к общей конверсии исходного вещества, учитывая состав и температуру реакционной смеси.

❑ Устойчивость к нагреванию, токсичности и времени работы.

дополнительные требования к гетерогенным катализаторам

❑ Гидродинамические свойства, определяемые размером, формой и плотностью частиц катализатора.

❑ Механическая прочность.

Скорость гомогенного каталитического процесса

Основные факторы, влияющие на скорость

- концентрация реагирующих веществ,
- концентрация катализатора,
- температура,
- давление,
- интенсивность перемешивания.

Зависимость скорости процесса от концентрации реагентов и катализатора определяется прежде всего соотношением скоростей элементарных стадий каталитического акта и условиями их равновесия.

Основные механизмы протекания каталитических реакций

Основным положением теории каталитических процессов является представление об **образовании неустойчивых промежуточных соединений катализатора с реагирующими веществами.**

Для описания механизма протекания каталитических реакций в настоящее время используют две концепции.

Одна из них соответствует **слитной (одностадийной)** схеме катализа, другая – **стадийной (раздельной)** схеме катализа.

□ По **стадийной** схеме протекают, как правило **гетерогенные** каталитические реакции при температурах 600...800К. По **слитной** схеме часто осуществляются **гомогенные** каталитические реакции при температурах 300...400К и ферментативные реакции.

□ Обе схемы катализа отражают общую и характерную особенность механизма протекания каталитических реакций, а именно цикличность

□ Каталитические реакции протекают по слитной и стадийной схемам, обычно в разных температурных интервалах.

□ В каталитических реакциях один и тот же активный центр или молекула катализатора может многократно (10^3 - 10^{11} раз) вступать в химическое взаимодействие с молекулами реагента

Слитная теория катализа

Согласно *слитной теории катализа*, некаталитическая реакция типа



В присутствии катализатора К проходит по схеме



здесь $(ABK)^1$ - активированный комплекс исходных веществ и катализатора.

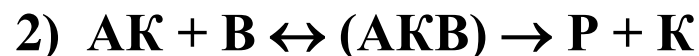
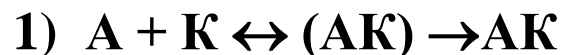
Этот процесс в присутствии катализатора проходит в одну стадию и его скорость описывается кинетическим уравнением:

$$r = k C_A C_B C_K$$

В присутствии катализатора процесс идет с меньшей энергией активации.

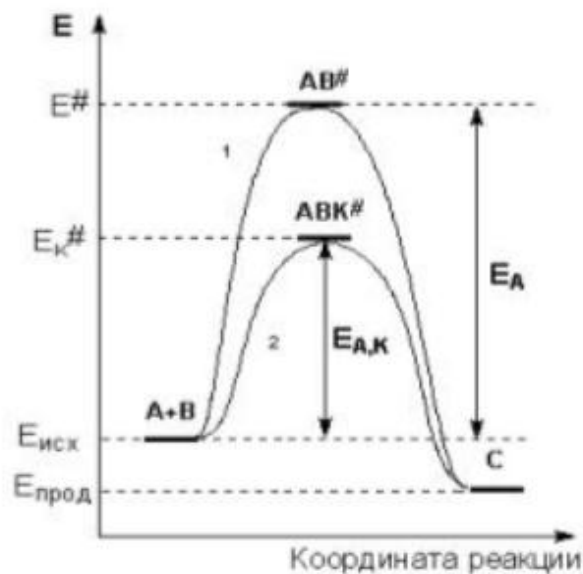
Стадийная (раздельная) схема протекания каталитических реакции

В соответствии с этой схемой вещества-реагенты последовательно взаимодействуют, образуя на каждой стадии соответствующий активированный комплекс:

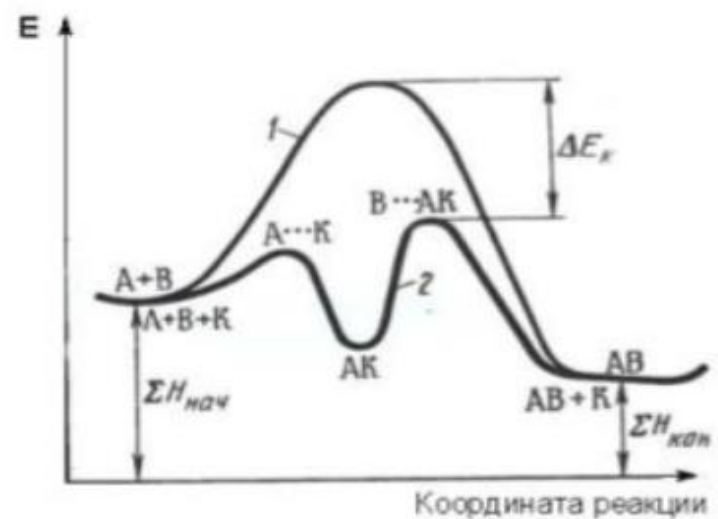


Согласно записанным уравнениям, промежуточное соединение АК может превратиться по обратной реакции в исходное вещество и катализатор или в продукты реакции Р и катализатор по второй реакции.

Энергетические диаграммы гомогенной каталитической реакции



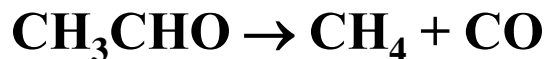
Слитная (одностадийная) схема катализа



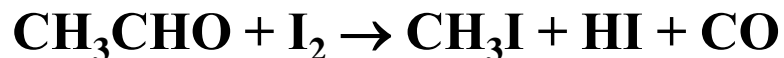
Стадийная (раздельная) схема катализа

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Примером такого процесса может служить реакция разложения ацетальдегида в присутствии паров иода, энергия активации которой $E_A = 190$ кДж/моль:



В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:

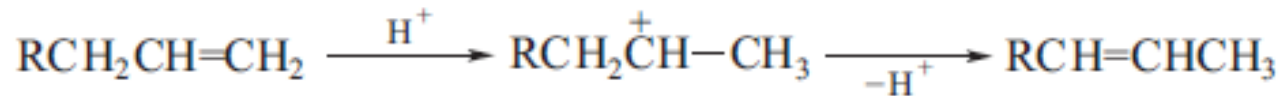


Уменьшение энергии активации этой реакции в присутствии катализатора составляет 54 кДж/моль; константа скорости реакции при этом увеличивается приблизительно в 105 раз.

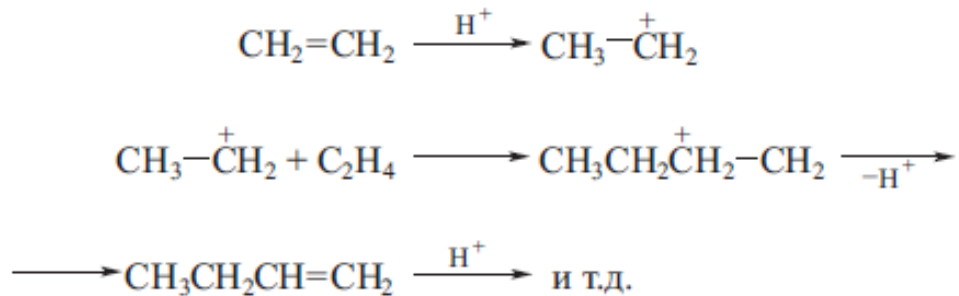
Гомогенный кислотно-основный катализ

Катализаторы – кислоты Бренстеда

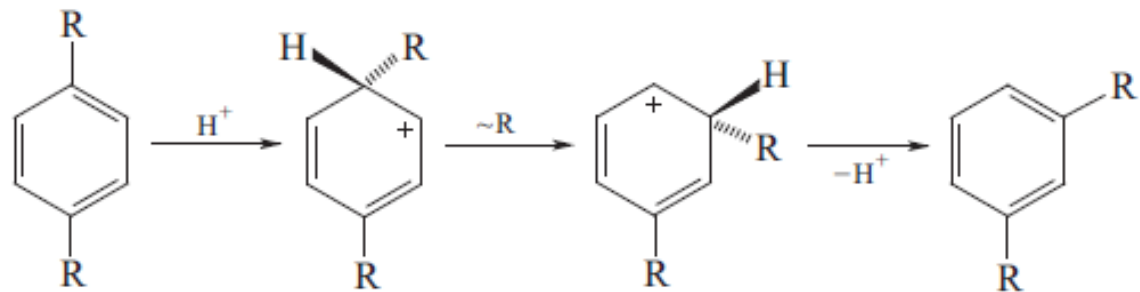
Перемещение двойной связи



Ионная полимеризация



Изомеризация



Гомогенный кислотно-основный катализ

Катализаторы – кислоты Льюиса

В качестве катализаторов важнейших реакций основного и тонкого органического синтеза широко используются апротонные кислоты – электронейтральные молекулы галогенидов металлов и бора: $ZnCl_2$, $AlCl_3$ и $AlBr_3$, $GaCl_3$ и $GaBr_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, BF_3 и др.

Реакция Фриделя–Крафтса – алкилирование ароматических соединений алкилгалогенидами в присутствии безводных галогенидов алюминия



Гомогенный окислительно-восстановительный катализ

В электронном (окислительно-восстановительном) катализе ускоряющее действие катализаторов достигается облегчением электронных переходов в гомолитических реакциях за счет свободных электронов переходных металлов.

К этим катализаторам относятся переходные металлы (с незаполненными d- или f-оболочками) первой подгруппы (Cu, Ag) и восьмой группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) периодической системы Д. И. Менделеева, их окислы и сульфиды, их смеси (молибдаты никеля, кобальта, ванадаты, вольфраматы, хроматы), а также карбонилы металлов и др. Для этих катализаторов характерен гомолитический катализ, когда химическое взаимодействие протекает по гомолитическому механизму.

Переходные металлы являются активными катализаторами в подавляющем большинстве окислительно-восстановительных реакций. Железо, например, является классическим катализатором синтеза аммиака. Кобальт, никель, медь и металлы платиновой группы проявляют высокую активность в процессах гидрирования и дегидрирования, а также окисления. Серебро является практически единственным катализатором парциального окисления (например, этилена до его окиси).

Окислительно-восстановительный катализ (катализаторы неметаллы)

Разложение перекиси водорода



Нитрозный способ получения
серной кислоты (газофазная
реакция)

Разрушение озонового слоя



Окислительно-восстановительный катализ

Металлокомплексный катализ

Металлорганические соединения – элементоорганические соединения, содержащие в своем составе связи металл–углерод (M–C) и металл–водород (M–H), которые, как правило, носят ковалентный характер.

Типичные лиганды, представленные в металлоорганических соединениях, это карбонилы, алкены, арены, алкилы и некоторые другие

Связь между металлом-комплексобразователем и лигандом в координационных соединениях осуществляется за счет **неподеленной электронной пары лиганда**, выступающего в качестве основания Льюиса. Ион-комплексобразователь играет роль поливалентной Льюисовской кислоты. Лиганды стремятся расположиться таким образом, чтобы минимизировать энергию взаимного отталкивания электронных облаков.

Лиганд	Металлокомплекс	Лиганд	Металлокомплекс
Водород	$\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$	Метил	$(\text{CH}_3)\text{CoX}_2\text{PPh}$
Кислород	$\text{O}_2 \cdot (\text{TPP}) \cdot \text{Ru}$	Алкен	$(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3$
Монооксид углерода	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Диен	$(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$
Азот	$[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}_2]\text{X}_2$	Арен	$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$

Здесь PPh_3 – трифенилфосфин, X – галогенид, TPP – тетрафенилпорфиринат железа, Ru – пиридин.

Основные принципы металлокомплексного катализа

□ Каталитически активные частицы должны быть координационно ненасыщены, то есть они должны представлять собой 16- или даже 14-электронные комплексы, способные к координации субстрата. В ряде случаев **в координационной сфере металла могут содержаться молекулы растворителя** или слабокоординирующиеся лиганды, которые могут быть легко замещены активируемыми субстратами. Объемные фосфины, например трифенилфосфин, легко диссоциируют из координационной сферы, представляя собой «латентную координационную вакансию». Наиболее перспективными с точки зрения каталитической активности являются благородные металлы 8, 9 и 10 групп, легко образующие 16-электронные комплексы.

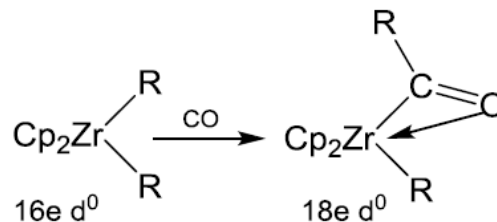
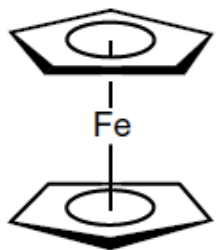
Правило 18 электронов (Правило Сиджвика)

Если на валентном уровне металла после образования комплекса находится 18 электронов, то такое металлоорганическое соединение будет стабильным.

Правило 18 электронов (Правило Сиджвика)

Если на валентном уровне металла после образования комплекса находится 16 или 18 электронов, то такое металлоорганическое соединение будет стабильным.

Смысл правила с позиции теории валентных связей может быть интерпретирован следующим образом: у металла, как уже говорилось выше, на валентной оболочке одна s-, три p-, и пять d-орбиталей. Необходимо заполнить все орбитали, часть электронов у металла уже есть, остальные будут получены от лигандов. Только определенные соотношения атомов металла и количества лигандов способны образовать комплекс, в котором на металле будет 18 электронов.



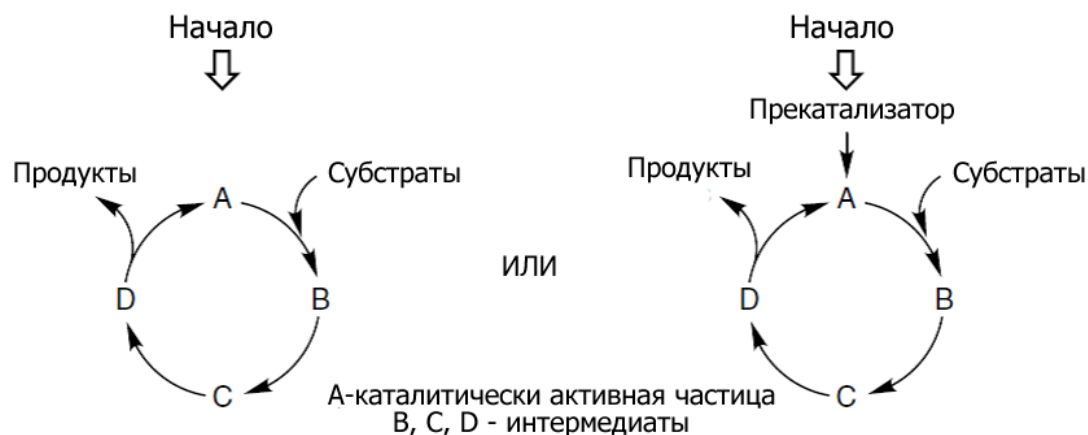
Комплекс	Металл	Лиганд
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	8e	$2e \cdot 4 = 8$ (CO)
Cp_2ZrCl_2	4e	$5e \cdot 2$ (η^5 -Cp) $2 \cdot 1$ (Cl)
Cp_2Fe	8e	$5e \cdot 2$ (η^5 -Cp)

Основные принципы металлокомплексного катализа

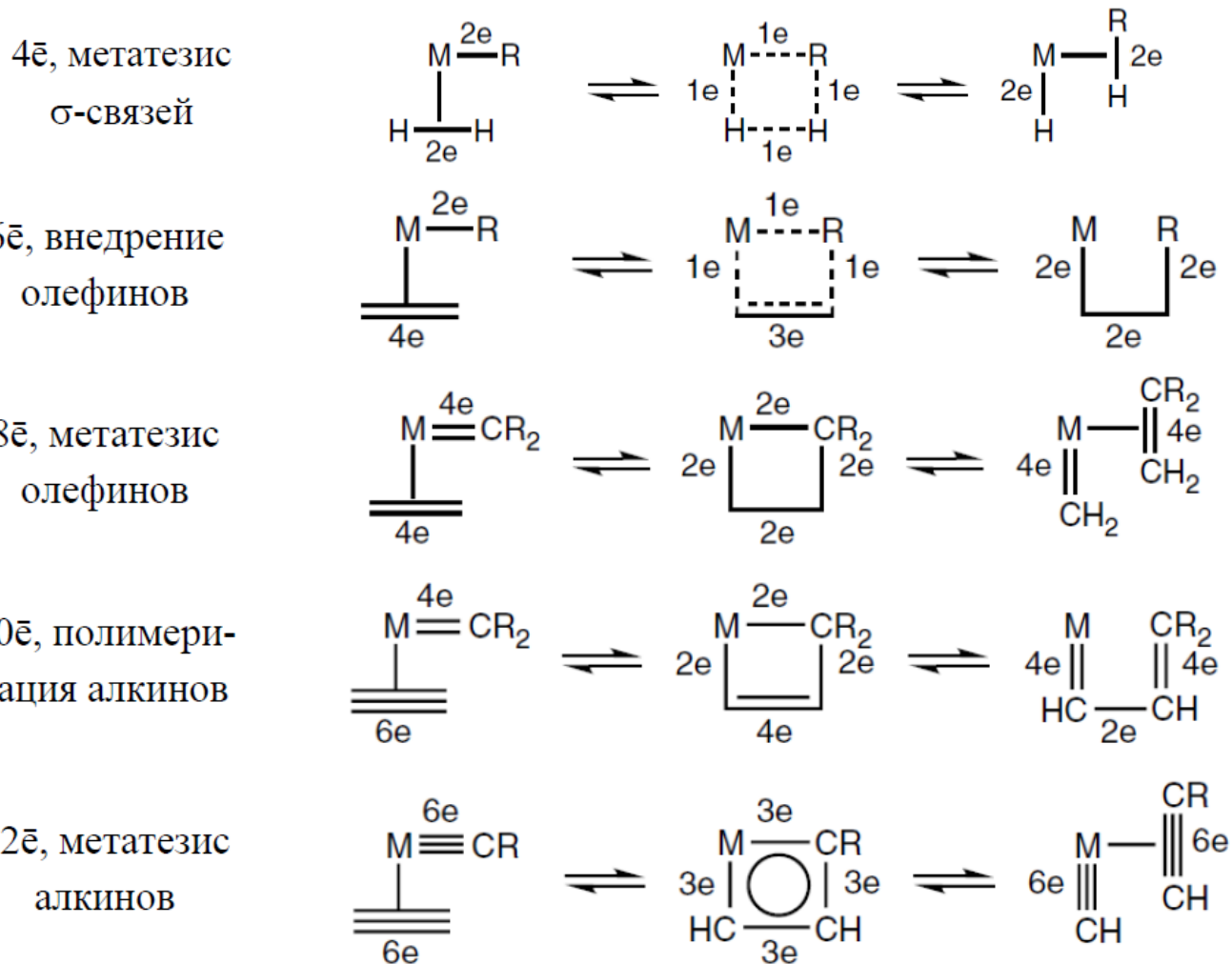
□ В каталитических циклах чаще всего участвуют 16- и 18- электронные комплексы.

□ Роль лигандов, которые прочно координируются с металлом (вспомогательных лигандов, «лигандов-свидетелей»), заключается в **предотвращении осаждения катализатора** и создании правильного стереоэлектронного баланса комплекса (электронная плотность на металлоцентре, стерический эффект, транс-эффект, **стереохимия комплекса**). Эти лиганды способствуют быстрому и селективному (в ряде случаев специфичному) протеканию каталитического процесса.

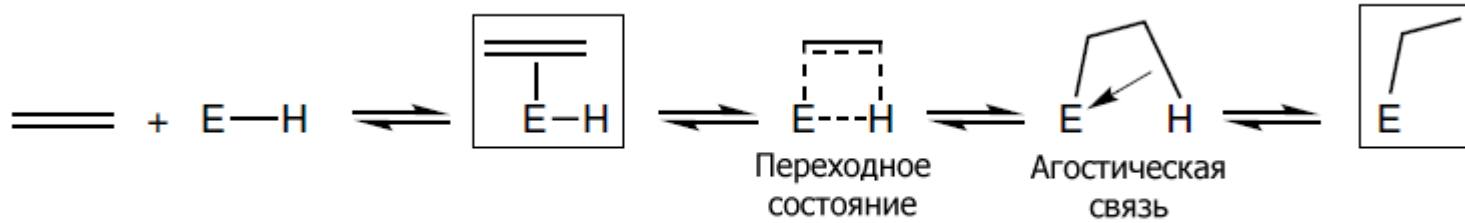
□ Одна из стадий каталитического цикла, протекающая медленнее остальных, является скоростью определяющей (лимитирующей):



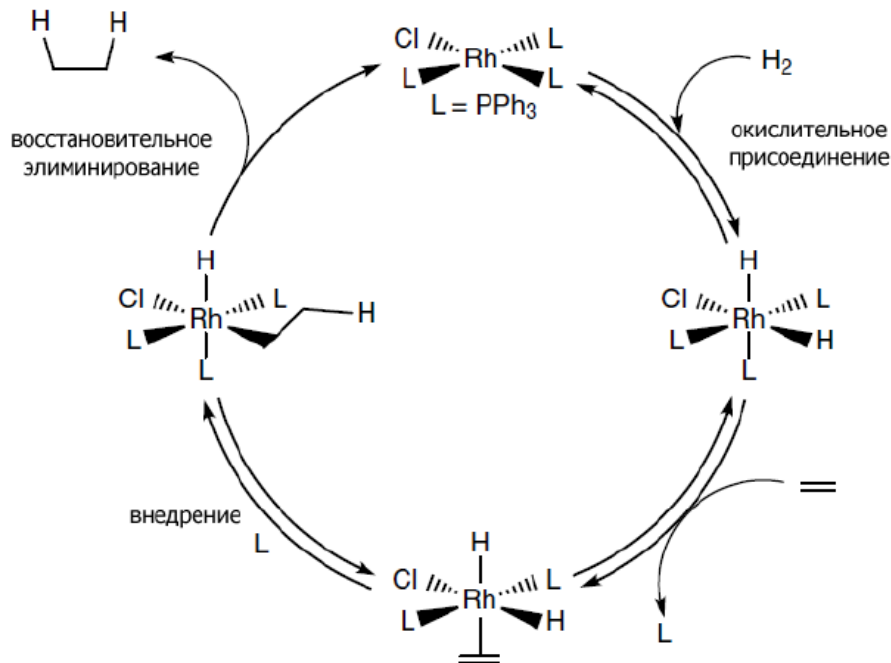
ОСНОВНЫЕ СХЕМЫ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА



Катализируемое переходными металлами гидрирование и элемент-гидрирование кратных связей



E - переходный металл (16-электронный), лантаноид, актиноид, металл 13 группы



Гидрирование олефинов

Гидросилилирование олефинов

Гидроцианирование олефинов

Каталитическое карбонилирование

Каталитическое внедрение монооксида углерода CO в органические молекулы является важной стадией промышленных каталитических процессов. Монооксид углерода можно получать неполным сжиганием угля ($T > 200^\circ\text{C}$, Fe/Cu) или взаимодействием природного/попутного газа с водяным паром, в результате чего образуется син-газ (CO и H_2).

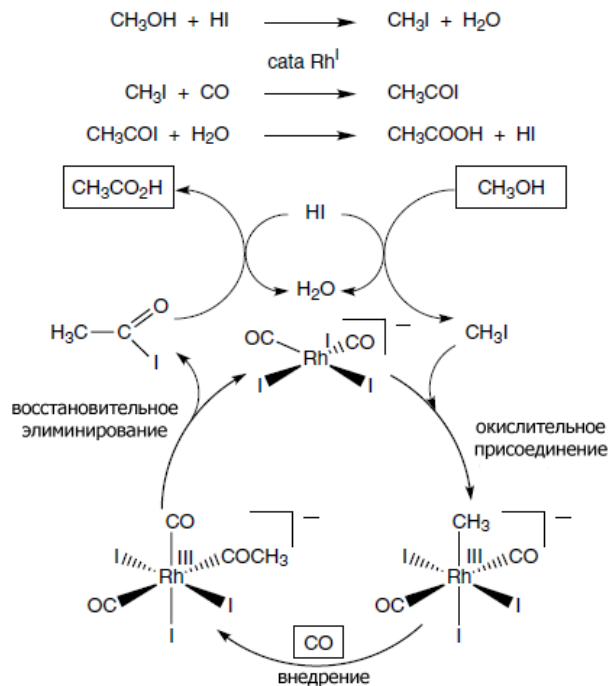
Основные промышленные процессы, в которых в качестве исходного вещества применяются монооксид и диоксид углерода:

- конверсия водяного пара;
- синтез метанола;
- процесс Фишера-Тропша;
- гидроформилирование по Роелену (оксо-процесс) и сходные;
- синтез уксусной кислоты;
- производство муравьиной кислоты;
- синтез диметилкарбоната;
- синтез поликетонов.

Каталитическое карбонилирование

Карбонилирование метанола. Процесс Монсанто

С помощью каталитического карбонилирования метанола ежегодно производится около одного миллиона тонн уксусной кислоты. Карбонилирование представляет собой наиболее экономически выгодный способ производства уксусной кислоты (альтернативные способы – окисление ацетальдегида и окисление углеводородов C4). Метанол для карбонилирования получают из сингаза (CO+H₂) в условиях гетерогенного катализа.

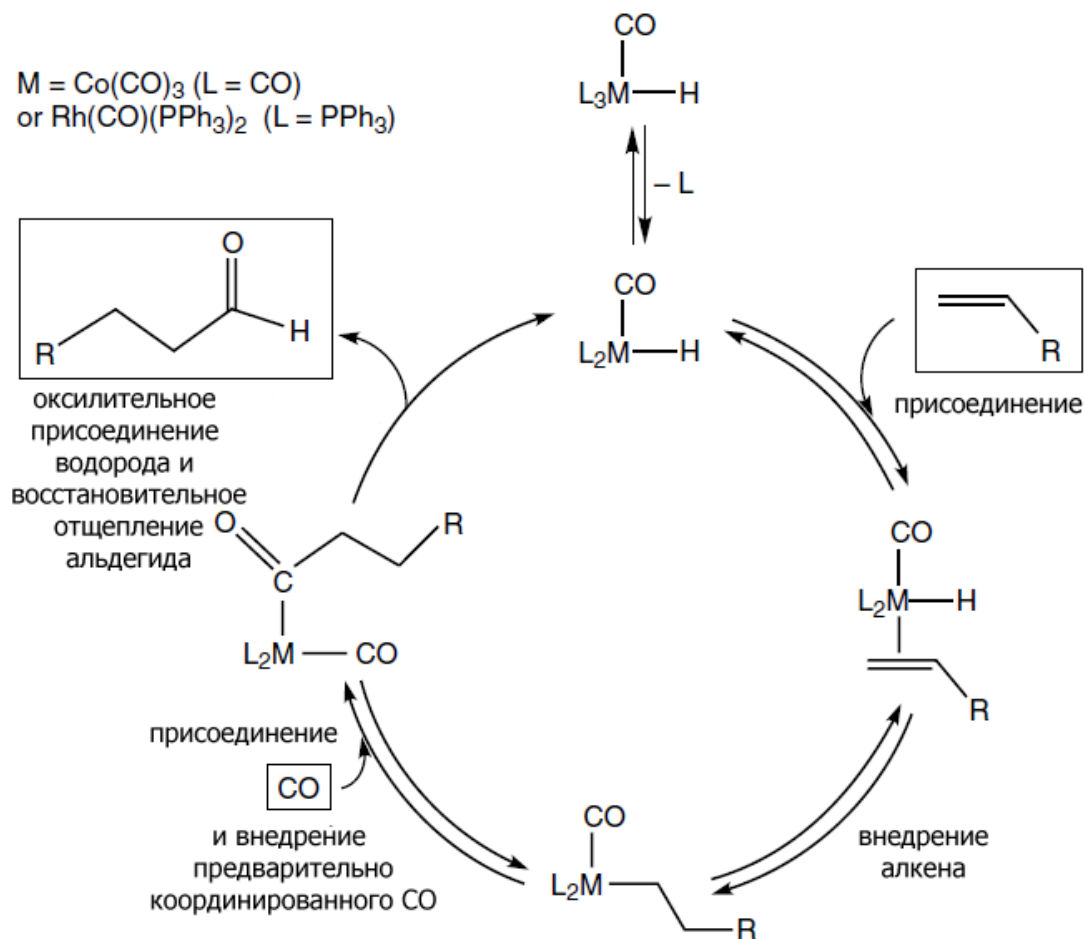


В процессе карбонилирования, разработанном фирмой Монсанто, катализатором является [RhI₃·nH₂O] или [RhCl(CO)(PPh₃)₂], а сокатализатором – HI.

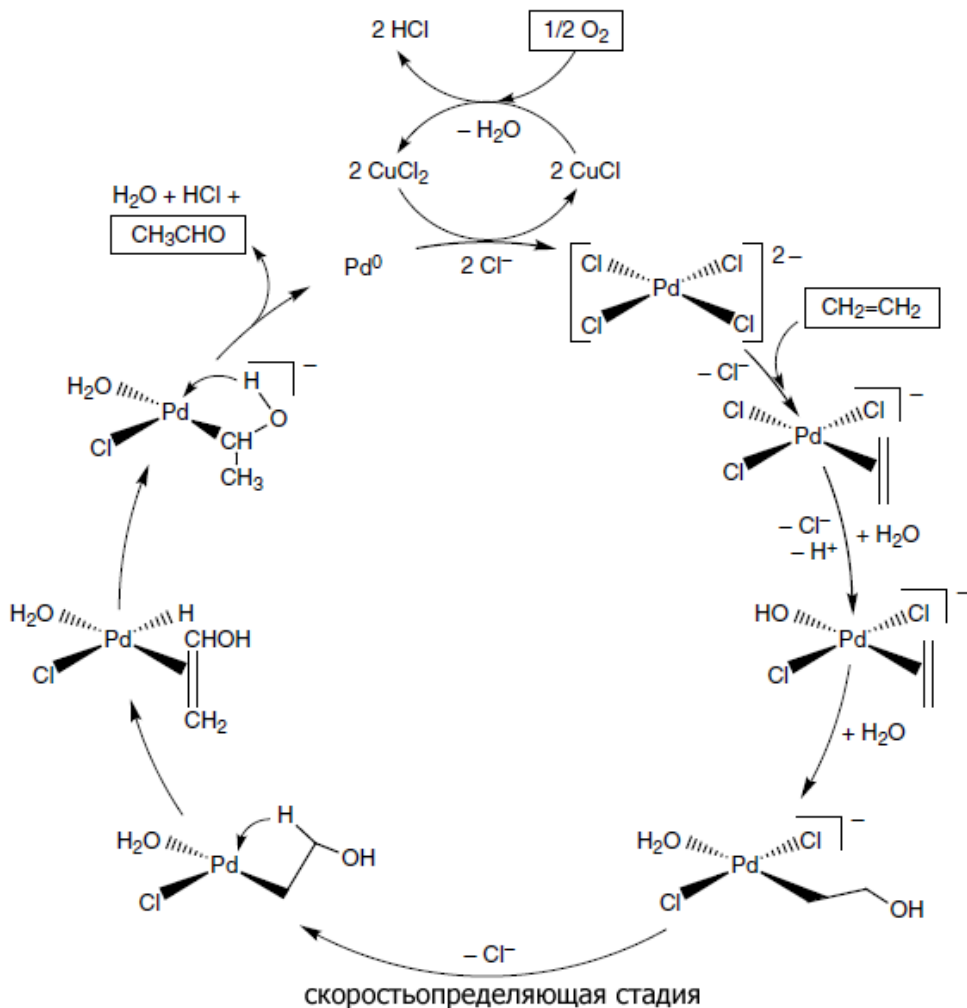
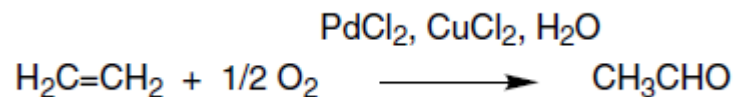
Гидроформилирование олефинов

Катализатором гидроформилирования является либо катализатор Роелена $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (120-170°C, 200-300 атм.), либо запатентованный в 1976 году фирмой Юнион Карбайд.

$[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ в расплавленном PPh_3 (100°C, 50 атм.).



Каталитическое окисление углеводородов. Окисление этилена до ацетальдегида. Вакер-процесс



С помощью Вакер-процесса, разработанного в 1953 году, ежегодно в мире производится около 4 миллионов тонн уксусного альдегида

Гетерогенный катализ

- ▶ Гетерогенный катализ с участием твёрдых катализаторов широко применяется в химической промышленности
- ▶ Реакция протекает на поверхности раздела фаз
- ▶ Границей раздела фаз служит поверхность катализатора
- ▶ Существенным преимуществом таких процессов является простота разделения продуктов реакции и частиц катализатора для повторного использования катализатора

Окисление диоксида серы до триоксида в производстве серной кислоты	$2SO_2 + O_2 \xrightleftharpoons{V_2O_5} 2SO_3$
Получение водорода конверсией природного газа в производстве аммиака	$CH_4 + H_2O \xrightleftharpoons{Ni} 3H_2 + CO$
Синтез аммиака	$N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons{Fe} 2NH_3$
Производство метанола из синтез-газа	$CO + 2H_2 \xrightleftharpoons{Zn-Cr} CH_3OH$
Окисление метанола в производстве формалина	$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Ag} HCHO + H_2O$

Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ		
газ	жидкость	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_2} \text{C}_3\text{H}_7\text{CONH}_2$
газ	твердое тело	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{C}_2\text{H}_6$
жидкость	жидкость	$\text{RCl}_2 + \text{NaJ} \xrightarrow{\text{Fe}_3^+} \text{RJ} + \text{NaCl}$
жидкость	твердое тело	$\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{Rh}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$
газ+жидкость	твердое тело	$\text{PhNO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd}} \text{PhNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Сравнительная характеристика гомогенного и гетерогенного катализа

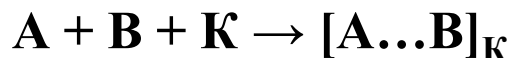
Характеристика	гомогенный катализ	гетерогенный катализ
1. Вид системы	Обычно жидкая среда с растворенным катализатором, редко газообразные реагенты и газообразный катализатор	Жидкая или газовая среда на твердом катализаторе
2.Изготовление катализатора	Простое	Сложное
3.Воспроизводимость свойств катализатора	Высокая	Сравнительно низкая
4.Стоимость катализатора	Сравнительно низкая	Высокая
5.Селективность катализатора	Высокая	Сравнительно низкая
6.Необходимость учета диффузионных факторов	Отсутствует	Необходимо создать условия для интенсификации массообменных процессов
7.Теплообмен с окружающей средой	Легко организуемый	Сложно организуемый
8.Выделение катализатора из реакционной смеси	Сложное	Простое

Основные стадии гетерогенного катализа

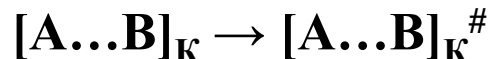
Каталитические реакции сложные многостадийные процессы, особенно в случае гетерогенного катализа. Их можно разделить на три группы: диффузионные, адсорбционно-десорбционные и химические.

□– диффузия исходных веществ к поверхности катализатора;

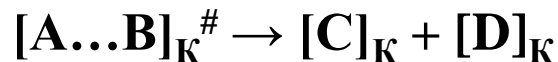
□– адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием адсорбционного комплекса:



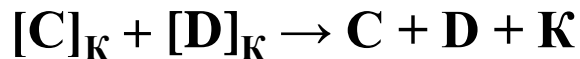
□– активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



□– распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



□– десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.

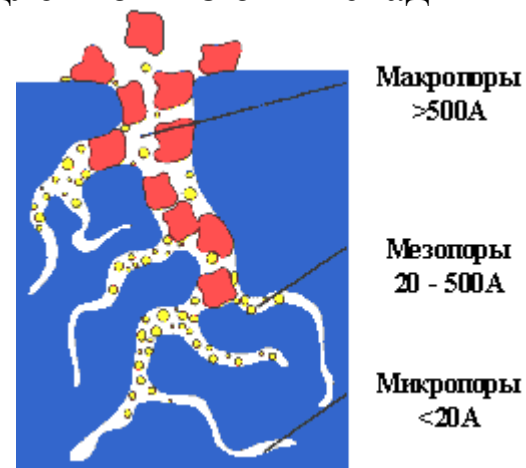


□– диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

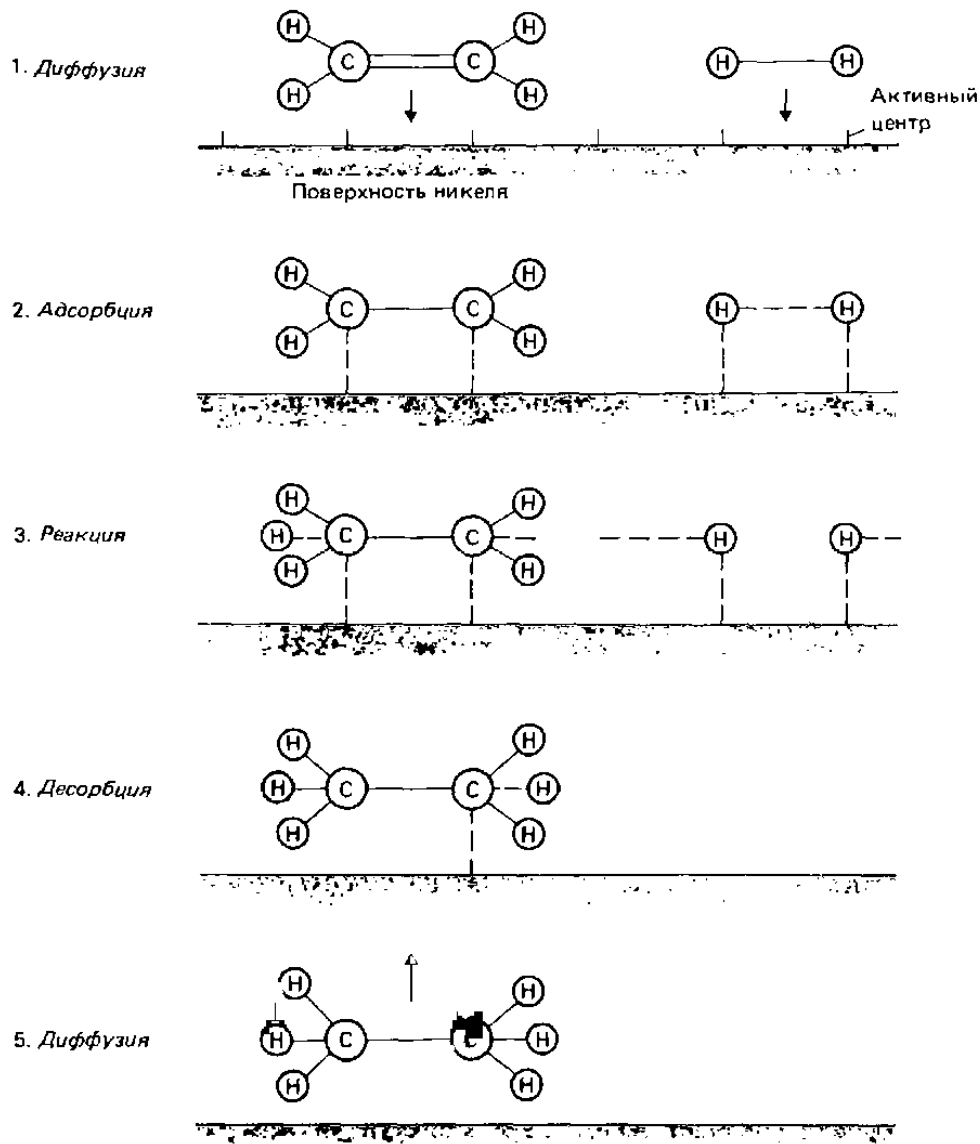
Основные стадии гетерогенного катализа

Гетерогенно-каталитическая реакция на поверхности катализатора – это сложный процесс, который протекает через несколько элементарных стадий:

- диффузия реагирующих веществ из потока к поверхности зерна катализатора – внешняя диффузия;
- диффузия реагентов в порах зерна катализатора – внутренняя диффузия;
- адсорбция молекул реагента на поверхности катализатора; при этом образуется активированный комплекс реагенты - катализатор;
- собственно химическая реакция – перегруппировка атомов с образованием поверхностного комплекса продукты – катализатор;
- десорбция продуктов с поверхности катализатора;
- диффузия продуктов в порах зерна катализатора – внутренняя диффузия;
- диффузия продуктов от поверхности зерна катализатора в поток.
- Общая скорость определяется скоростью самой медленной из этих стадий (лимитирующей)



Схематическое изображение стадий каталитического процесса

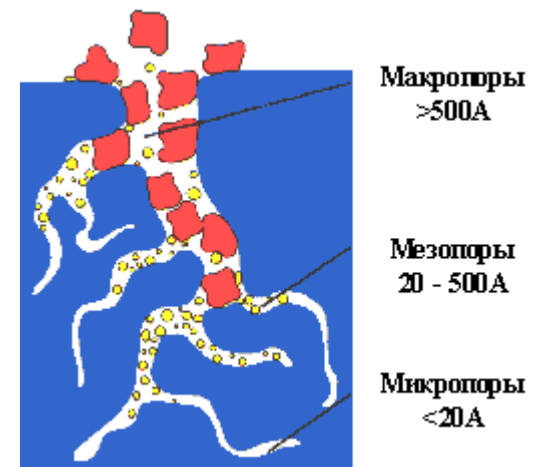


Энергетическая диаграмма гетерогенно-каталитической реакции



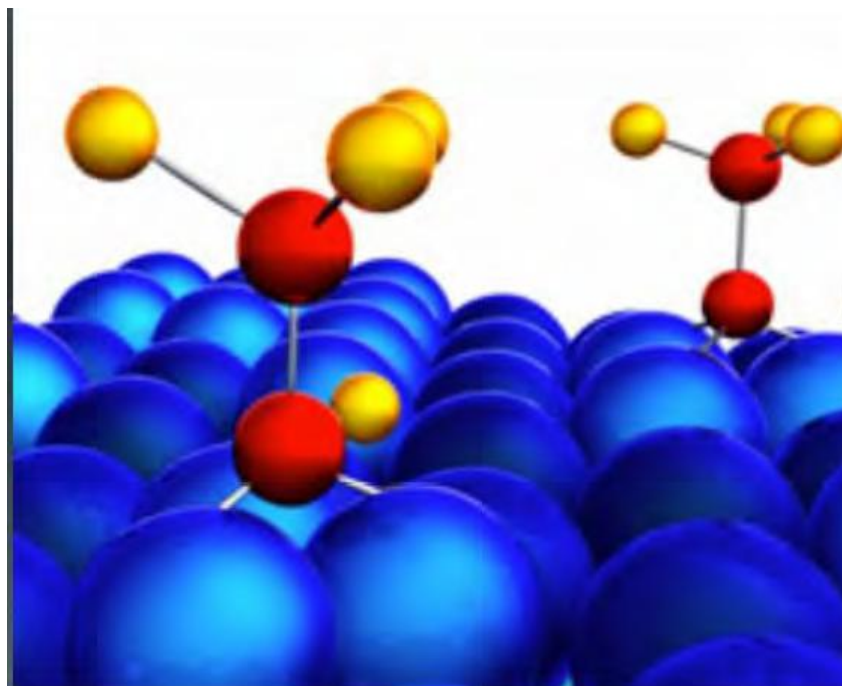
Области протекания гетерогенно-каталитических процессов:

- ❑ **внешнедиффузионная** – скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или диффузия продуктов от нее в поток);
- ❑ **внутريدиффузионная** – скорость лимитируется диффузией реагентов из потока от внешней поверхности зерна катализатора к его внутренней поверхности (или наоборот – для продуктов реакции);
- ❑ **внешнекинетическая** – скорость процесса лимитируется самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора;
- ❑ **внутрикинетическая** – скорость процесса определяется скоростью химической реакции, причем реакция протекает на внутренней поверхности зерна катализатора (в порах).



Адсорбция

Адсорбция является важным этапом гетерогенного катализа. Адсорбция – это процесс, посредством которого молекула газовой (или растворённой) фазы (адсорбат) связывается с твёрдыми (или жидкими) поверхностными атомами (адсорбент). Обратной стороной адсорбции является десорбция, когда адсорбат отщепляется от адсорбента. В реакции, протекающей при гетерогенном катализе, катализатором является адсорбент, а реагентами — адсорбат.



Два типа адсорбции

Физическая адсорбция

- ▶ Молекулярная адсорбция
- ▶ Обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальсовыми силами)
- ▶ Прочность возникающих связей невелика и составляет не более 25 кДж/моль
- ▶ Теплота адсорбции менее 30–40 кДж/моль
- ▶ Как правило обратима
- ▶ Уменьшается с ростом температуры

Химическая адсорбция

- ▶ Хемосорбция
- ▶ Поглощение сопровождается химической реакцией
- ▶ Обусловлена действием сил химического сродства, приводящих к химической связи (ионной, ковалентной, или их комбинации)
- ▶ Прочность таких связей достаточно велика и иногда составляет величины до 800 кДж/моль
- ▶ Теплота адсорбции более 40 кДж/моль
- ▶ Может быть обратимой и необратимой
- ▶ Увеличивается с ростом температуры (до определенного предела)

Критерии адсорбции

Теплота адсорбции

Малые теплоты адсорбции (2 – 6 ккал/моль для простых молекул, 10 – 20 ккал/моль для сложных молекул) соответствуют физической адсорбции, большие теплоты (20 – 100 ккал/моль) – химической адсорбции.

Этот наилучший критерий трудно применять, когда теплоты находятся на границе (10 – 20 ккал/моль).

Теплоты химической адсорбции могут быть малы, если при адсорбции происходит диссоциация молекулы.

Скорость адсорбции

Физическая адсорбция происходит быстро, без энергии активации, а химическая адсорбция – медленно, с энергией активации.

Однако известно, что химическая адсорбция кислорода и водорода на чистых металлах протекает при температуре жидкого азота практически мгновенно.

Физическая адсорбция на пористых телах может быть медленной вследствие медленности диффузии в порах.

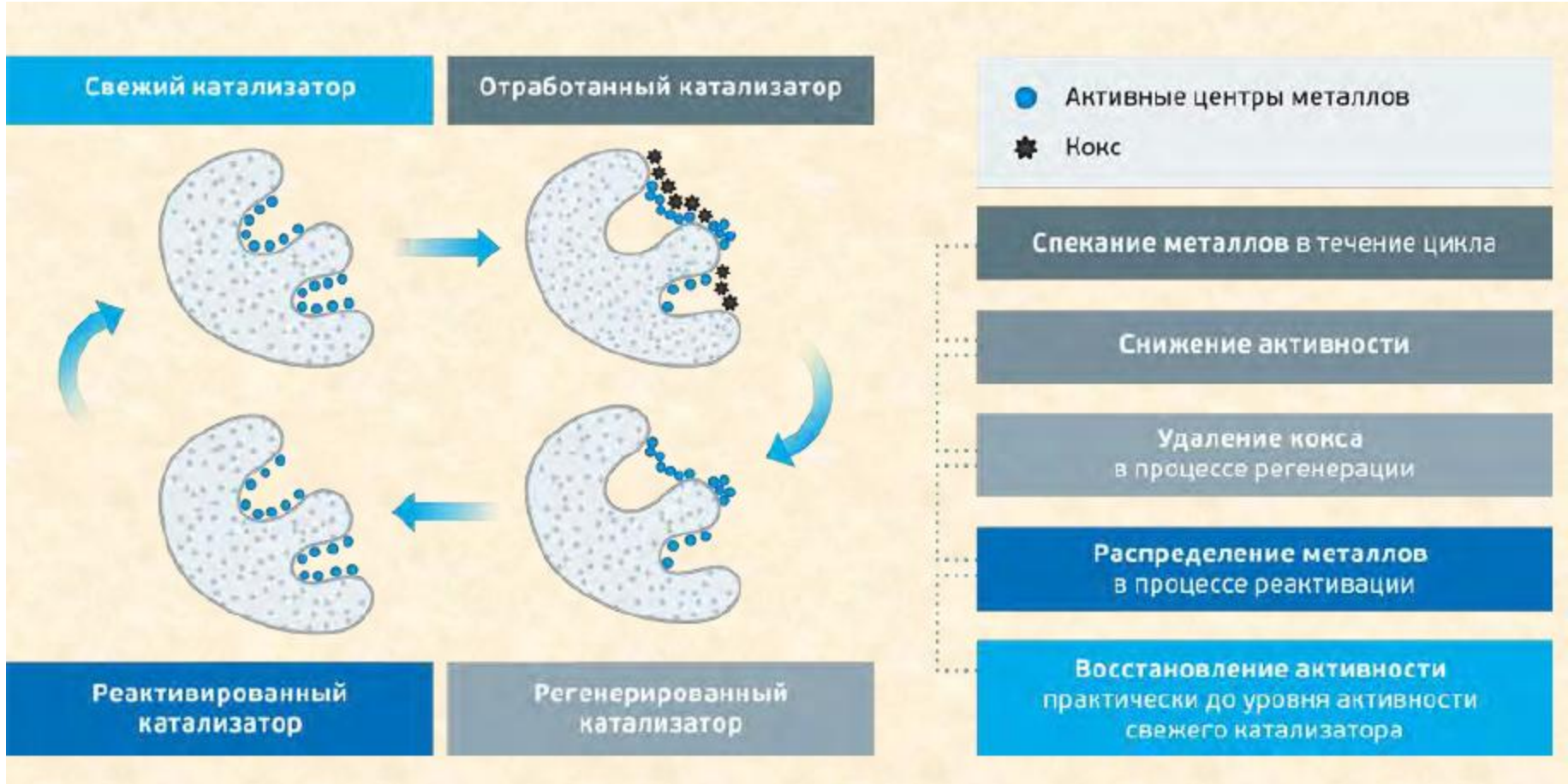
Критерии адсорбции

Температурный интервал адсорбции

Чаще всего **физическая адсорбция** происходит **вблизи точки кипения адсорбата, а химическая адсорбция – при более высоких температурах.** Однако этот критерий трудно применять для высокопористых тел. Капиллярная конденсация в порах происходит при значительно более высоких температурах, чем физическая адсорбция на плоской поверхности

Отравление катализатора

- Важнейшим параметром технологического режима, специфичном для гетерогенных каталитических процессов, является чистота поступающей в реакторы исходной смеси, т.е. отсутствие в ней примесей веществ, отравляющих катализатор
- **Отравление катализатора** – это частичная или полная потеря активности в результате воздействия веществ - контактных ядов
- **Контактные яды** – это вещества, под действием которых катализатор полностью или частично теряет свою активность
 - Контактные яды могут отравлять катализатор обратимо и необратимо
 - При обратимом отравлении активность катализатора снижается лишь на время присутствия ядов в поступающей смеси; если удалить яды из реакционной смеси, активность катализатора восстанавливается
 - При необратимом отравлении активность катализатора восстановить не удаётся
 - Наиболее распространённые контактные яды для металлических катализаторов: вещества, содержащие кислород (H_2O , CO , CO_2), серу (H_2S , CS_2 , меркаптаны и др.), соединения мышьяка, селена и другие



Главные свойства катализаторов

Любой катализатор, в первую очередь, характеризуется тремя основными параметрами: **активностью, селективностью и стабильностью действия.**

Активность катализатора – это его производительность, характеризующая то, сколько реагента может превратиться на катализаторе в единицу времени. Она определяется как приращение скорости реакции (W_k), отнесенное к количеству катализатора, по сравнению со скоростью некаталитической реакции ($W_{нк}$),

$$(W_k / g) - W_{нк} \approx W_k / g,$$

обычно $W_k \ll W_{нк}$,

g – может быть массой катализатора (г), его поверхностью (m^2), поверхностью активного компонента (m^2) или числом активных центров ($N_{ак}$).

Активность катализатора

Активность катализатора зависит от количества и природы активных центров ($N_{\text{ац}}$), участвующих в каталитическом процессе. Поэтому в идеальном случае, когда все активные центры участвуют в катализе, ее определяют как максимальное количество молекул ($N_{\text{мол}}$), прореагировавших на одном активном центре в единицу времени (t):

$$\text{TOF} = A_{\text{К}} = N_{\text{мол}} / (N_{\text{ац}} \cdot t)$$

Эту величину называют абсолютной активностью, или TOF (turnover frequency) – «частотой оборотов». Размерность TOF – время в «минус первой степени».

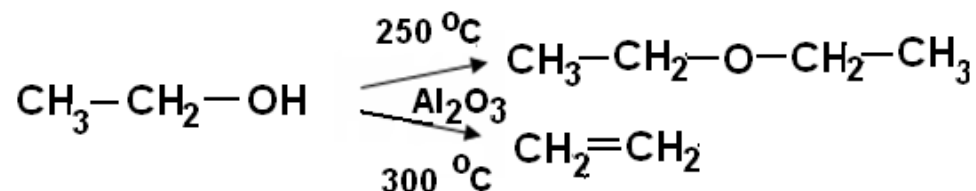
В качестве характеристики активности катализатора также используется величина **TON (turnover number)** – «число оборотов», определяемая как количество молей продукта, образовавшихся на одном моле катализатора до тех пор, пока катализатор полностью не потерял свою активность. У идеального катализатора параметр TON равен бесконечности

Активность катализатора

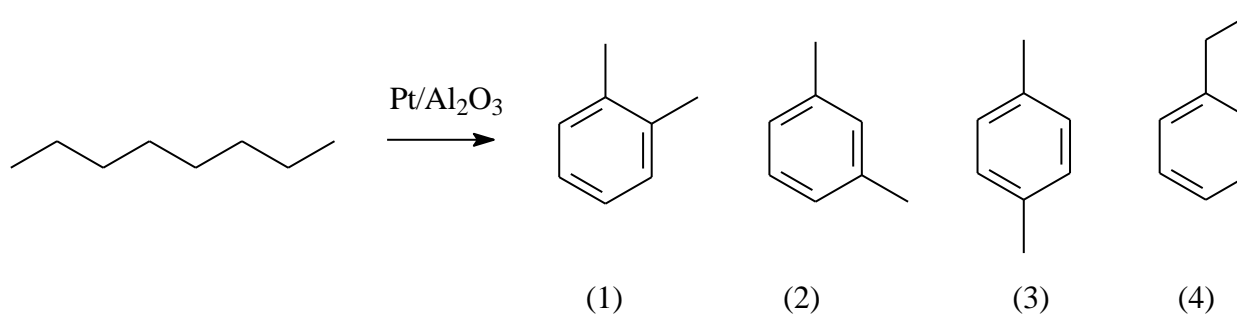
В гомогенных процессах	В гетерогенном катализе
<p><input type="checkbox"/> Активность прямо пропорциональна его концентрации</p> <p><input type="checkbox"/> Каталитическую активность определяют как число молей превращенного вещества на моле катализатора в единицу время</p>	<p><input type="checkbox"/> Активность катализатора пропорциональна величине работающей поверхности, на которой находятся активные центры.</p> <p><input type="checkbox"/> Весовая активность, или весовая производительность, катализатора определяется как количество вещества (в молях), реагирующее в единицу времени на единице массы катализатора; ее размерность – [Моль/г·сек]</p> <p><input type="checkbox"/> Удельная каталитическая активность определяется как скорость реакции на единице площади поверхности катализатора; ее размерность – [Моль/м²·сек].</p>

Селективность

Хорошо известно, что этиловый спирт может превращаться с образованием различных продуктов даже на одном катализаторе:



Платина, нанесенная на оксид алюминия ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), катализирует реакцию ароматизации н-октана с образованием орто-, мета- и пара-ксилолов и этилбензола:



селективность катализатора по о-ксилолу определяется как процентное содержание этого вещества в продуктах реакции.

Селективность.

Селективность катализатора может быть охарактеризована долей реагента, превратившегося в целевой продукт (интегральная селективность), или отношением скорости образования целевого продукта к сумме скоростей химического превращения реагентов по всем возможным направлениям (дифференциальная селективность).

❑ Селективность катализатора зависит от условий проведения и степени завершенности реакции.

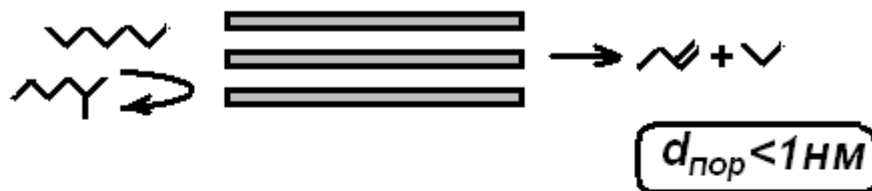
❑ Селективность является важным технологическим свойством катализатора, так как ее повышение позволяет уменьшить количество побочных веществ, а значит, снизить количество отходов производства и повысить качество целевого продукта.

❑ Наибольшей селективностью (95—100%) обладают ферменты и некоторые гомогенные катализаторы. Гетерогенные катализаторы, как правило, обладают более низкой селективностью (~70%).

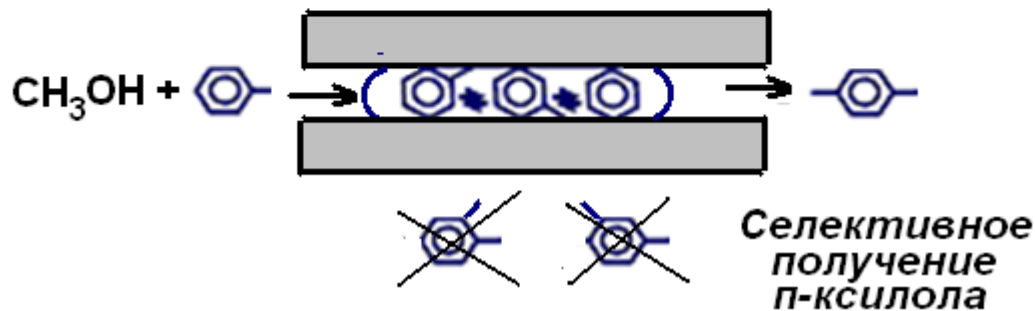
Селективность (избирательность или специфичность)

Селективность может быть связана с составом активного центра и с пористостью катализатора

Селективность по реагенту
-крекинг смеси *n*- и изо-гептана



Селективность по продукту
-алкилирование толуола метанолом





Активные центры

Х.С. Тейлор обнаружил (1923-1925)

- В катализе участвует лишь незначительная часть поверхности катализатора.

- Резкое падение активности металлических катализаторов при потере дефектов их микрокристаллической структуры.

ТЭЙЛОР (Taylor), Хью Стотт

6.02. 1890 – 17.04.1974

Обобщив эти факты, выдвинул (1925) представление об **активных центрах катализаторов, в качестве которых выступают атомы, находящиеся на поверхности и обладающие большим числом свободных валентностей.** На базе этих представлений разработал (1925-1930) теорию неоднородной поверхности, подкрепив её экспериментальными фактами.

Активные центры

В гетерогенном катализе широко используется выдвинутое ещё в 1930-х г.г. предположение о существовании на поверхности твёрдых катализаторов **активных центров**, представляющих собой углы, вершины, рёбра или различные структурные нарушения (дислокации, дефекты) кристаллической структуры.

Активные центры могут быть не только частью кристаллической поверхности (например, металла), но и определенным участком макромолекулы (в *ферментативном катализе*). Принято считать, что *активный центр комплексен* (т. е. пространственно соответствует) переходному состоянию реагента (в ферментативном катализе реагенты называют субстратами) при превращении его в продукт.

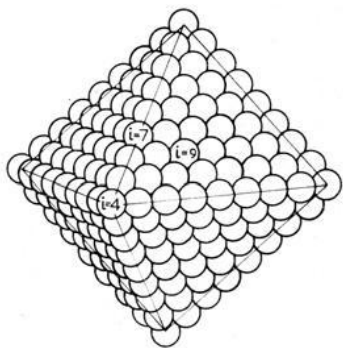
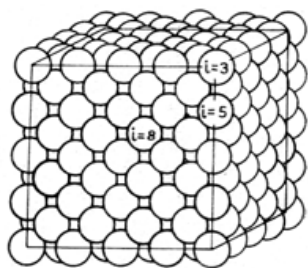
Благодаря этому стабилизируется переходное состояние и понижается энергия активации. Многие ферменты обладают **высокой субстратной специфичностью**, т. е. способностью катализировать превращение только одного или нескольких близких по структуре веществ. Специфичность обуславливается строением участка активного центра, связывающего субстрат.

Активные центры

Идеальные формы кристаллов с гранецентрированной кубической решеткой и координационные числа атомов, находящихся на вершинах (i_v), ребрах (i_p) и, гранях (i_g)

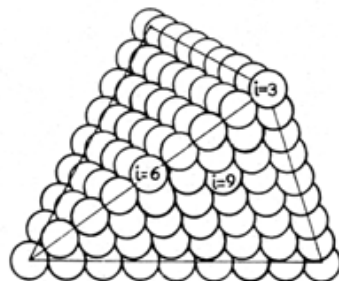
куб

$$i_v = 3; i_p = 5; i_g = 8$$



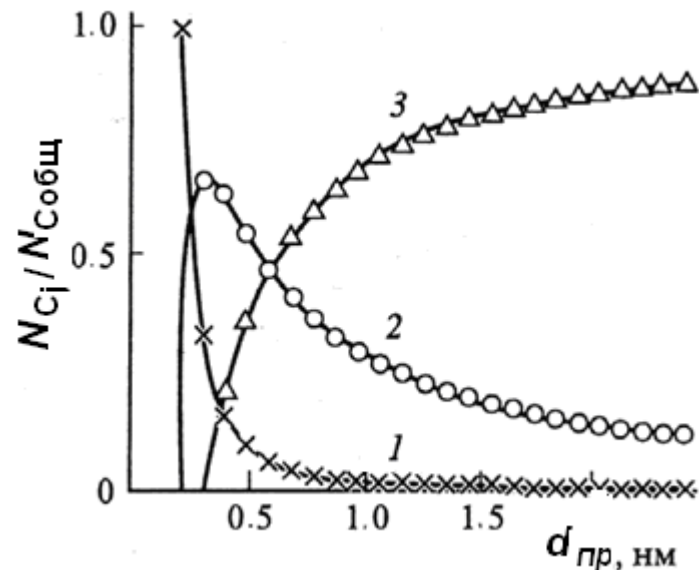
октаэдр

$$i_v = 4; i_p = 7; i_g = 9$$



тетраэдр

$$i_v = 3; i_p = 6; i_g = 9$$



Зависимость доли поверхностных атомов с различными координационными числами для октаэдрической частицы от её приведенного размера ($d_{пр}$):

- 1- на вершинах,
- 2- на ребрах,
- 3- на гранях.

Активные центры в гомогенном катализе

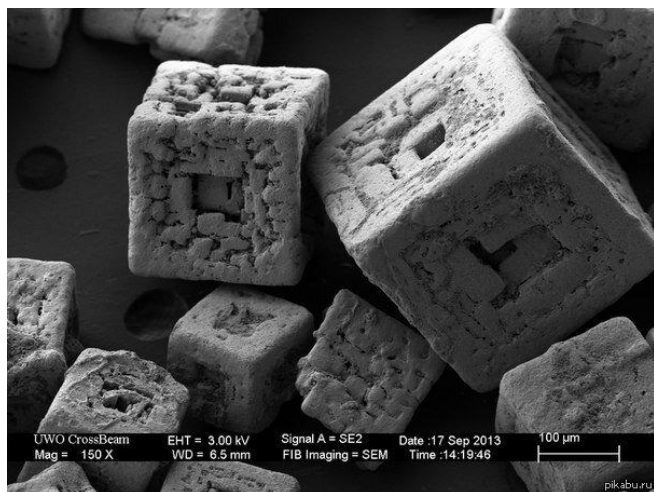
В гомогенных каталитических процессах В идеальном случае все молекулы растворенного катализатора являются активными центрами и образуют с реагентами промежуточные реакционноспособные комплексы. Характер промежуточного химического взаимодействия при этом весьма разнообразен и зависит от типа гомогенного катализа

В кислотно-основном гомогенном катализе активными центрами служат кислоты и основания либо в недиссоциированной форме (общий кислотно-основной катализ), либо в виде ионов H_3O^+ и OH^- (специфический кислотно-основной катализ).

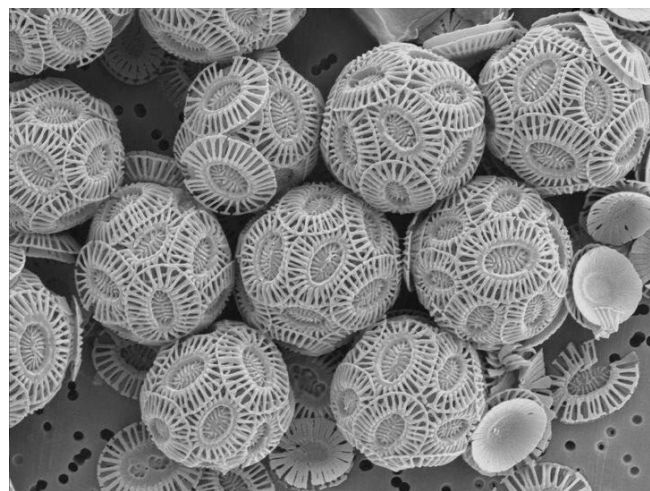
В металлокомплексном катализе активными центрами выступают ионы металлов.

Активные центры в гетерогенном катализе

Активные центры в гетерогенном **кислотном катализе** – поверхностные гидроксильные группы (например, на SiO_2 , $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$, MgO , MgSO_4 и др.). Эти группы имеют различные кислотные свойства: алюмосиликаты, цеолиты – достаточно сильные твердые кислоты, SiO_2 проявляет слабые кислотные свойства, MgSO_4 – слабая кислота. Такие поверхностные кислотные ОН-группы называют **Бренстедовскими кислотными центрами**.



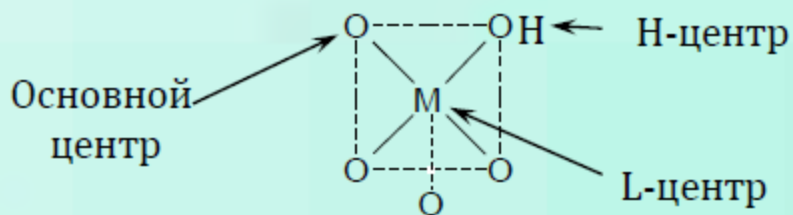
соль NaCl



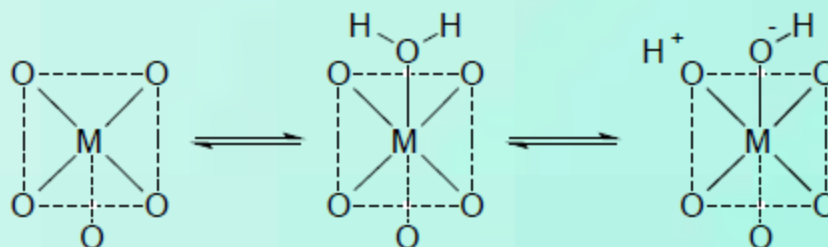
мел состоит из органического материала. В данном случае из древних скелетов мелкого планктона. (CaCO_3)

Гетерогенный катализ кислотами и основаниями

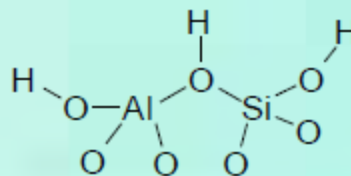
1. Одновременно содержатся кислотные и основные центры, как бренстедовские, так и льюисовские.



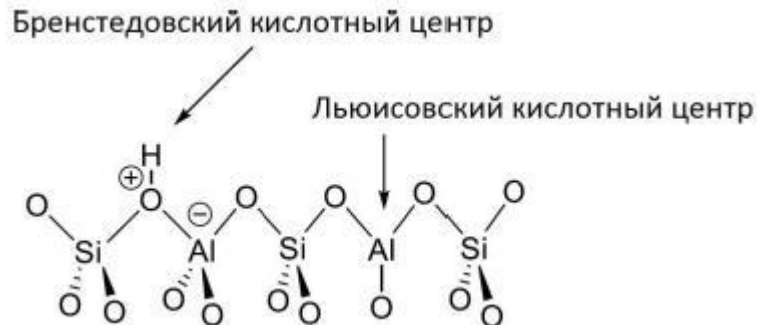
2. Важную роль в формировании АЦ играет вода.



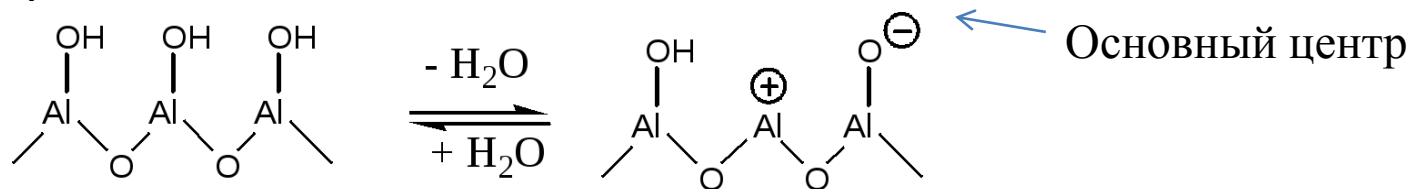
3. Кислотные свойства смешанных оксидов неаддитивны.



Активные центры в гетерогенном катализе



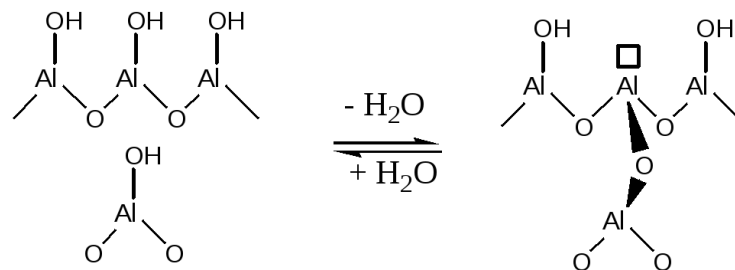
При температуре 400°C и выше происходит дегидроксилирование поверхностных атомов оксидного катализатора с образованием сильных Льюисовских кислотных и основных центров:



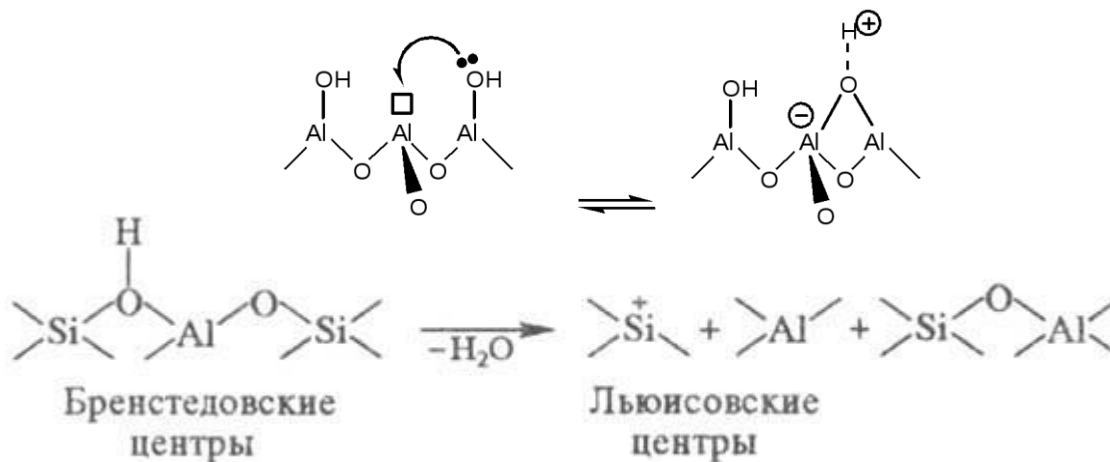
Основными центрами могут выступать поверхностные атомы, содержащие неподеленную пару электронов. Например, атомы азота, кислорода, серы, хлора, фтора и т.п.

Образование кислотных центров на поверхности при дегидроксилировании

При нагревании гидроксильированного оксида алюминия выше температуры 150°C происходит дегидратация поверхностных и приповерхностных -ОН групп. При этом образуются дегидроксилированные атомы алюминия на поверхности, обладающие средней Льюисовской кислотностью



Одновременно с образованием таких Льюисовских центров усиливается кислотность соседних Бренстедовских центров за счет возможного донорно-акцепторного взаимодействия следующего типа:



Кисотно-основные катализаторы

Гетерогенные кислотные катализаторы	Гетерогенные основные катализаторы
<p>1. Индивидуальные оксиды: Al_2O_3, SiO_2, TiO_2</p> <p>2. Смешанные оксиды: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, SiO_2/MgO, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, гетерополикислоты (фосфорно-вольфрамовые, фосфорно-молибденовые).</p> <p>3. Минеральные кислоты (H_3PO_4, H_2SO_4) на твердых пористых носителях.</p> <p>4. Полимерные катионообменные материалы.</p> <p>5. Соли кислородсодержащих минеральных кислот (фосфаты, сульфаты, вольфраматы) и переходных металлов.</p> <p>6. Галогениды с Льюисовской кислотностью (AlCl_3) на твердых пористых носителях.</p> <p>7. Цеолиты (в H-форме).</p> <p>8. Суперкислоты: ZrO_2, TiO_2 обработанные серной кислотой.</p>	<p>1. Оксиды, гидроксиды, амиды щелочных и щелочноземельных металлов (сами по себе и на твердых носителях).</p> <p>2. Полимерные анионообменные материалы.</p> <p>3. Щелочные и щелочноземельные соли слабых кислот (карбонаты, силикаты).</p> <p>4. Супероснования: MgO донированный натрием.</p>