

Дәріс 14. Гомогенді катализ. Гомогенді каталитикалық процестердің өнеркәсіптік қолданылуы.

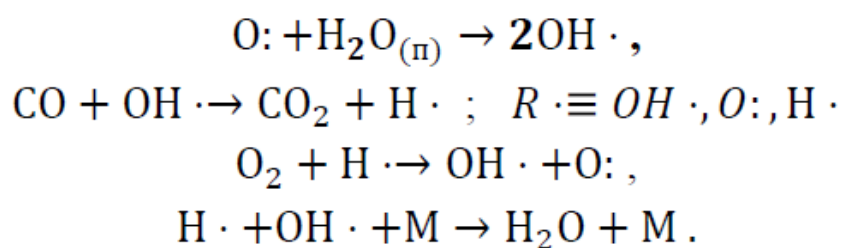
Дәрістің мақсаты: гомогенді катализ және оның жіктелуі мен механизімін түсіну. Гомогенді катализдің өнеркәсіпте қолданылуы туралы түсініктер қалыптастыру.

Гомогенді катализ теориясы әрекеттесуші заттар, катализатор және реакция өнімдері бір фазада болғанда каталитикалық реакциялардың кинетикалық заңдылығын қарастырады. Гомогенді каталитикалық реакциялардың ең маңыздысы газ реакциялары және ерітінділердегі реакциялар. Газ фазасында біртекті каталитикалық реакциялар көбінесе тізбекті механизммен жүреді. Бұл жағдайда катализатордың рөлі негізінен белсенді орталықтарды, яғни тізбекті жалғастырушы белсенді бөлшектер мен радикалдарды регенерациялау болып табылады.

Мысалы, $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ реакциясында су буы катализатор болып табылатын біртекті каталитикалық тізбекті реакция болып табылады. Су буы жоқ болғанда бұл реакцияның төмен температурада жүрмейтіні белгілі. Бұл түзілген белсенді радикал $\text{O} \cdot$: тізбек нуклеациясының бірінші сатысында болатындығына байланысты болады.

$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O} \cdot$: әрі қарай қалпына келмейді және $\text{CO} + \text{O} \cdot + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$

Мұндағы M - ыдыстың қабырғасы, CO мен $\text{O} \cdot$: соқтығысқан кезде артық энергияны кетіретін газдағы инертті бөлшек. Су буы болған кезде $\text{O} \cdot$: радикалы сумен әрекеттеседі және белсенді орталықтар қалпына келеді:



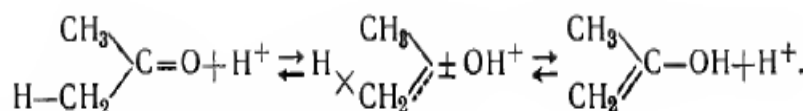
Қазіргі физикалық әдістер осы реакция кезінде $\text{OH} \cdot$, $\text{H} \cdot$, $\text{O} \cdot$: бөлшектерінің түзілуін анықтады.

Гомогенді катализ механизмі

Гомогенді катализдегі аралық заттар молекулалық немесе иондық болуы мүмкін. Катализ кезінде активтену энергиясының азаюы катализаторды қосқанда байланыстың пайда болуы көрші атомдардың байланыс энергиясын төмендететінімен түсіндіріледі, яғни көршілес байланыстың үзілуін жеңілдетеді. Аралық қосылыс түзілу кезіндегі байланыстардың үзілуі мен түзілуінің кезектесуі активтену энергиясының айтарлықтай төмендеуіне әкеліп қана қоймайды, сонымен қатар молекуладағы байланыстардың

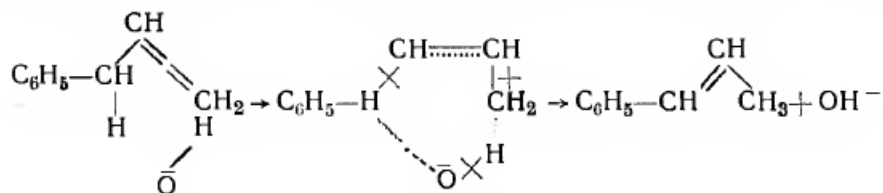
миграциялану мүмкіндігіне жағдай жасайды. Бұл не молекуланың бір жеріне ионның қосылуы және екінші жеріне оның жойылуы, не циклдік қосылыстардың түзілуі арқылы жүзеге асады.

Иондық аралық заттар. Иондық катализ кезінде, екі жолмен жүруі мүмкін болады: ион бір жерде қосылса, осыған байланысты молекуладағы байланыстардың миграциясы жүреді және ион молекуланың басқа жерінен бөлінеді. Мысал ретінде ацетонды йодтау реакциясын келесі схемамен көрсетуге болады:

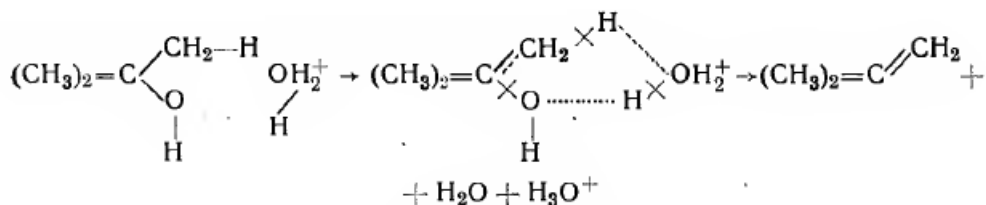


Бұл реакция жолы құрамында карбонил тобы бар қосылыстардың өте әлсіз негіздік қасиеттеріне байланысты. Протонның қосылуының нәтижесі

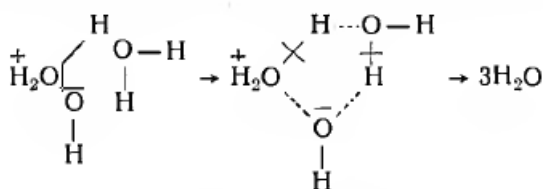
C = O байланысының C = C байланысына ауысуы, яғни қос байланыстың молекула арқылы миграциясы, одан кейін қос байланысқа йодтың қосылуы және оның ауысуы арқылы жүреді. Иондық аралық өнімдер изомерлену реакцияларындағы сияқты циклді және OH⁻ ионының әсерінен қос байланыс миграциясы болуы мүмкін.



немесе спиртті сусыздандыру реакциясында болуы мүмкін.



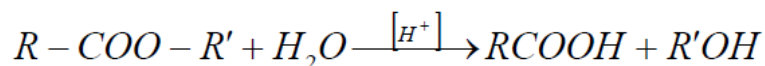
Бейтараптандыру реакциясы протонның жай тасымалдануы емес, бес мүшелі кешеннің түзілуі арқылы жүреді деуге негіз бар.



Металл иондарымен катализде металмен (хелаттармен) ішкі комплекстердің түзілуі көбінесе үлкен маңызға ие.

Қышқылдық - негіздік катализ

Қышқылдық - негіздік катализде катализатор рөлін H^+ және OH^- иондары атқарады. Мысалы, күрделі эфирдің сабындану реакциясы:



Реакцияның жалпы жылдамдығы:

$$W_{ж} = K c_{эф} c_{H_2O} c_{H^+} \approx K' c_{H^+} .$$

Күрделі эфирдің сабындану реакциясының жылдамдық константасын практика жүзінде $[H^+]$ және $[OH^-]$ иондарының қатысында анықтайды. Катализатор қатысында реакцияның жылдамдық константасы жоғары болады. Бұл қышқылдық - негіздік катализдің жеке түрі, ал жалпы жағдайларда барлық реакцияласатын заттардың концентрациясының, табиғатының, температураның т.с.с. әсерлерін қарастыру қажет.

Гомогенді катализдің тағы бір түрі - ферментативтік катализ дедік, мұнда катализатор рөлін белгілі бір құрамды белоктар (ферменттер) атқарады, яғни ферменттер тірі табиғаттың тіршілік әрекетін каталитикалық реттеп отыратын өте күрделі биохимиялық заттар. Бұл орайда табиғат күшінің кереметтігін айтуға болады, табиғат құрамы және әсері осы уақытқа дейін құпия катализаторлар дайындап берген үлкен бір зауыт сияқты. Катализатор - ферменттердің әсері адам денесінің температурасында (36-370С) ғана болады, ал одан жоғары немесе төмен температураларда ферменттер әсер етпей жойылады. Жасанды ферменттер 2-4 есе әлсіз әсер етеді. Іс жүзінде, барлық тірі организмдердегі процестер катализаторлық қасиеті бар ферменттердің қатысуымен жүреді.

Әдебиеттер:

1. Колесинков И.М. Катализ и производство катализаторов. –М: Изд. "Техника". -2004. -400 с.
2. Synthesis of Solid Catalysts. / Ed. K.P. de Jong. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, -2009.
3. Қ. Күзембай, Қ. Досымов. Гетерогендік катализге кіріспе. Алматы: Қазақ университеті, 2013. – 376 б