

Дәріс 2. Катализдің жіктелуі. Атомарлы эффективтілік және Е-фактор. Каталитикалық процестерге арналған мерзімді басылымдардағы катализ журналдары мен үздік катализ оқулықтары.

Катализ құбылысын 1836 ж. Берцеллиус ашқан. Катализ физикалық химияның негізгі бөлімдерінің бірі және әртүрлі заттар мен материалдарды өндіру технологиясында үлкен рөл атқарады. Катализ дегеніміз реакция жылдамдығын өзгертетін, реакцияға түсетін бастапқы затпен әрекеттесіп аралық қосылыс түзетін, бірақ реакция соңында таза күйінде бөлініп шығатын заттың әсерін зерттейтін химиялық процесс. Мұндай заттарды катализатор деп атайды. Катализатор қатысында реакцияның жылдамдығы артса оң катализ, ал кемісе теріс катализ дейді.

Химиялық процестерде катализ ең көп тараған құбылыс.

Катализ гомогенді және гетерогенді болып тағы да екіге бөлінеді, схемалық түрде төмендегідей көрсетуге болады:

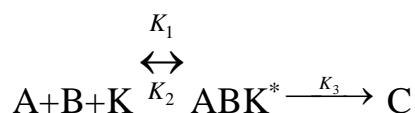
Катализатордың жалпы қасиеттері:

1. Катализатор термодинамикалық мүмкін болатын (демек, $\Delta G < 0$) реакцияның жылдамдығын өзгертеді.
2. Катализатор реакцияның жылдамдық константасына әсер еткенмен, тепе теңдік константасына әсер етпейді, өйткені катализатор қатысында да, катализаторсыз да реакцияның стандартты Гиббс Энергиясы (ΔG_0 станд) өзгермейді, ол тең: $\Delta G_0 = -RT \ln K_p$, ал тепе-теңдік константасы (K_p) тұрақты T температурада тұрақты, тура және кері реакцияның жылдамдық константаларының қатынасына тең болатындықтан екі бағытқа да бірдей әсер етеді.
3. Катализатордың концентрациясы реакцияға түсетін бастапқы заттарға қарағанда аз болады. Мысалы, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ процесінде катализатор рөлін атқаратын мыс ионының концентрациясы: $\text{Cu}^{2+} = 10^{-8}$ моль/л.
4. Катализатордың реакция соңында тек физикалық күйі өзгергенімен химиялық табиғаты өзгермейді.
5. Гомогенді катализде де, гетерогенді катализде де катализатордың жылдамдыққа әсері оның бастапқы заттармен аралық активті комплекс түзуімен түсіндіріледі.

Гомогенді катализ

Гомогенді катализ гетерогенді катализге қарағанда аз тараған. $A + B \rightarrow C$ реакциясын қарастырайық.

а) Біріккен механизм. $A + B \rightarrow C$ реакциясы катализатор көмегімен жүрсе:



Мұнда K_1 , K_2 , K_3 -реакция сатыларының жылдамдық константалары; K -катализатор.

Реакцияның жалпы жылдамдығы: $W = K_3 [ABK^*]$. Реакцияның тепе - теңдік сатысынан аралық активті комплекстің концентрациясын табамыз, демек,

$$\vec{W} = \vec{W}, \text{ яғни } K_1[A][B][K] = K_2[ABK^*], \text{ осыдан } [ABK^*] = \frac{K_1}{K_2} [A][B][K]$$

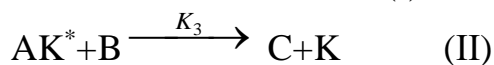
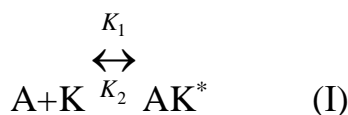
Бұны жылдамдықтың теңдеуіне қойсақ:

$$W = \frac{K_3 K_1}{K_2} [A][B][K] = K' [A][B][K], \quad (1.1)$$

$$K' = \frac{K_3 K_1}{K_2}$$

мұнда

б) Дараланған механизм. $A + B \rightarrow C$ реакциясында



Реакцияның жалпы жылдамдығы: $W = K_3 [B][AK^*]$, $[AK^*]$ - ны реакцияның тепе

- теңдік сатысынан (I) табамыз. Тепе - теңдік күйде $\vec{W} = \vec{W}$; $\vec{W} = K_1 [A][K]$;
 $\vec{W} = K_2 [AK^*]$,

$$[AK^*] = \frac{K_1 [A][K]}{K_2}$$

осыдан

$$W = \frac{K_3 K_1}{K_2} [A][B][K] = K' [A][B][K]$$

. Сонда

(1.2)

(1.1) және (1.2) - теңдеулерден катализдік реакцияның жылдамдығы реакция қандай механизммен жүрсе де әрекеттесетін заттардың концентрациясымен бірге катализатор концентрациясына да тәуелді болатынын көреміз.

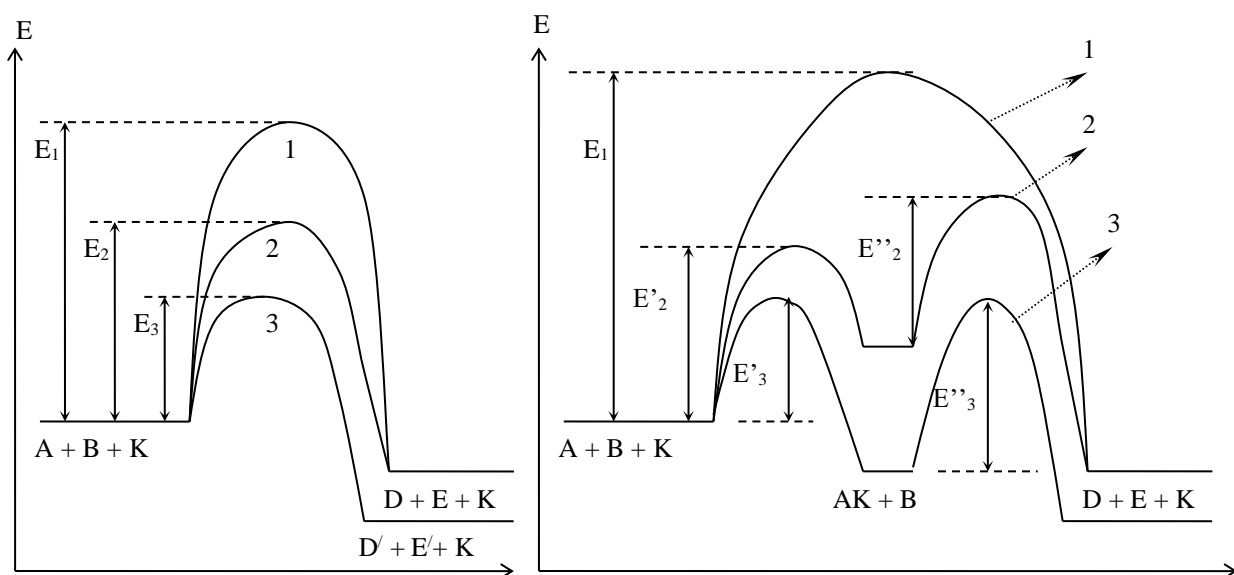
Реакция соңында катализатор таза күйінде бөлініп шығуына қарағанда, ол реакцияға түсетін заттармен химиялық әрекетке түспейтін сияқты, бірақ катализатор бастапқы заттармен реакцияның аралық сатыларында әрекеттесіп аралық активті комплекс түзеді.

Соған байланысты, реакцияның энергиясының өзгерісі (энергиялық профилі) күрделілеу болады (әсіресе гетерогенді катализде) (1- сурет).

1 - суреттен гомогенді реакцияның катализатор қатысындағы активтену энергиясы катализаторсыз жүрген кездегі активтену энергиясынан төмен

болатынын көреміз ($E_{a.kat} < E_a$), демек, катализатор активтену энергиясын төмендетіп, жылдамдықты жоғарылатады. Басқа сөзбен айтқанда, катализатор термодинамикалық мүмкін болатын реакцияның энергиялық тиімді жолмен жүруін қамтамасыз етеді.

Гомогенді катализдік реакцияларға қышқылдық - негіздік катализ, ферментативтік катализ жатады.



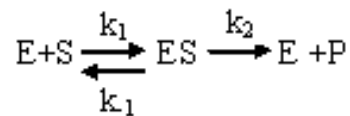
1 - сурет. $A+B \rightarrow D+E$ реакциясының активтену энергиясына катализатордың әсері:

- а - біріккен механизм; б - дараланған механизм;
- 1 - катализатор қатысынсыз;
- 2 - катализатор қатысында; 3 - реакцияның басқадай бағыты

Ферментативті катализ

Тірі ағзада өтетін биологиялық процестердің катализаторлары ақуыз молекулалары болып келеді, оларды ферменттер немесе энзималар деп атайды.

Қарапайым ферментативті катализдің сызбасы ферменттің аралық комплексінің (E) әрекеттесетін затпен (S, субстрат) қайтымды түзілуі және осы комплекстің реакция өніміне (P) айналу реакцияларынан тұрады:



Материалдық баланс теңдеуін $[E] = [E]_0 - [ES]$ («0» – бастапқы концентрация белгісі) ескеріп, берілген сызбаға квазитепе - теңдік жуықтауын ($k_2 \ll k_{-1}$ жағдайында) қолдануынан ферменттің бастапқы концентрациясы мен субстраттың ағымдағы концентрациясы арқылы өнімнің түзілу жылдамдығын анықтау мүмкін болады:

$$w = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_S + [S]},$$

Мұндағы $K_S = k_{-1}/k_1 = [E] \cdot [S]/[ES]$ – субстраттың константасы. Субстраттың концентрациясының өсуінен реакция жылдамдығы шекті мәнге ұмтылады:

$w_{\max} = k_2 \cdot [E]_0$. Реакция жылдамдығы максималды реакция жылдамдығымен мына қатынаста байланысты:

$$w = \frac{d[P]}{dt} = \frac{w_{\max} [E]_0 [S]}{K_S + [S]} \quad (4.3)$$

Эксперимент жүзінде ферментативті реакцияның бастапқы жылдамдығының субстраттың бастапқы концентрациясынан тәуелділігі алынады: $w_0 = f([S]_0)$. Бастапқы концентрациясының әртүрлі мәнінде мұндай тәуелділікті шешкенде (4.3) теңдеуіндегі K_S және w_{\max} мәндерін анықтауға мүмкіндік береді.

Ферментативті катализдің кинетикалық сызбасын талдау үшін стационарлы концентрация әдісін ($k_2 \gg k_{-1}$ жағдайында) жиі қолданады. Осы әдісті қарапайым катализдің сызбасына қолдану Михаэлис-Ментен теңдеуін береді:

$$w = \frac{d[P]}{dt} = \frac{w_{\max} [S]}{K_M + [S]} \quad (4.4)$$

Мұндағы $w_{\max} = \cdot [E]_0$ – максимал реакция жылдамдығы (субстраттың шексіз

$$K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$$

жоғары концентрациясында), K_M – Михаэлис константасы. Бұл реакция жылдамдығы максималды жылдамдықтың жартысына тең болған кезіндегі субстраттың концентрациясына тең константа болып келеді. Михаэлис константасы субстратқа байланысты ферменттің ерешелігін (аз болған сайын, ерекшелегі жоғары) сипаттайды. K_M мәні негізінен $10^{-6} - 10^{-1}$ моль · л⁻¹ болады. k_2 жылдамдық константасы ферменттің активтілігін көрсетеді, кейде оны *ферменттің айналу саны* деп атайды. Ол уақыт

бірлігінде ферменттің активті орталығына айналатын субстрат молекула санын айтады және ол $10 - 10^8 \text{ мин}^{-1}$ аралығында өзгереді.

(4.4) теңдеуін экспериментті мәндерді өңдеуге жеңіл болу үшін мына координата түрінде жазуға болады:

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_{\max}} + \frac{K_M}{w_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} \quad (4.4a)$$

немесе (Лайнуивер-Берк координатасы)

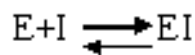
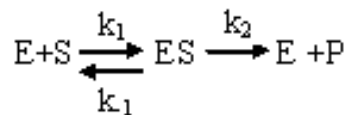
$$w = w_{\max} - K_M \cdot \frac{w}{[S]} \quad (4.4b)$$

(4.4a) және (4.4b) теңдеуіндегі K_M және w_{\max} параметрлерін анықтау үшін субстраттың бастапқы концентрациясы мен реакцияның бастапқы жылдамдығы арқылы бірнеше өлшем жүргізіп, эксперименттік мәндерді $1/w_0 \div 1/[S]_0$ немесе $w_0 \div w_0/[S]_0$ координата жүйесінде көрсету қажет.

Кейде ферментативті реакцияның жүруі ингибитор затының қатысында күрделене түсуі мүмкін, себебі ол ферментпен немесе фермент-субстратпен әрекеттесіп, комплекс береді. Ингибитор конкурентті, конкурентті емес, аралас болып бөлінеді.

Конкурентті механизм кезінде ингибитор (I) субстратпен ферменттің активті орталығына бәсекелеседі. Берілген процестің қарапайым кинетикалық

сызбасы:



$$K_I = [E][I]/[EI]$$

Материалдық балансты $[E]+[ES]+[EI]=[E]_0$ және $[I] \approx [I]_0$ ескеріп, ES комплексіне квазистационарлық жуықтауды және EI комплексіне квазитепе - теңдік жуықтауын қолданып (4.4) ұқсас реакция жылдамдығы теңдеуін береді:

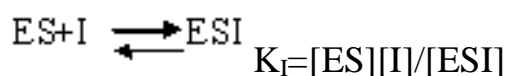
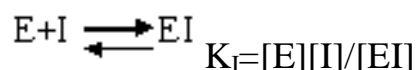
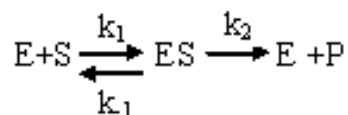
$$w = \frac{w_{\max} [S]}{K_{M\text{eff}} + [S]} \quad (4.5)$$

Мұндағы эффективті Михаэлис константасы ингибитордың бастапқы концентрациясымен байланысты:

$$K_{eff} = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \cdot \left(I + \frac{[I]_0}{K_I} \right) = K_M \cdot \left(I + \frac{[I]_0}{K_I} \right) \quad (4.5a)$$

Ингибитормен ферменттің диссоциациялану константасын $K_I = [E] \cdot [I] / [EI]$ ингибирлеу константасы деп атайды. Сонымен конкурентті ингибирлеу кезінде ферментативті реакцияның Михаэлис константасы өседі, ал максималды константа тұрақты болып қалады.

Конкурентті емес механизмінде ингибитор ферментпен және фермент-субстратпен аралық комплекс түзіп қайтымды байланысады. Берілген процестің қарапайым сызбасы:



Мұнда EI және ESI диссоциация константасы бірдей: $K_I = [E] \cdot [I] / [EI] = [ES] \cdot [I] / [ESI]$. Материалдық балансты $[E] + [ES] + [EI] + [ESI] = [E]_0$ және $[I] \approx [I]_0$ ескеріп, ES комплексіне квазистационарлық жуықтауды және EI мен ESI комплексіне квазитепе - теңдік жуықтауын қолданып (4.4) ұқсас реакция жылдамдығы теңдеуін береді:

$$w = \frac{w_{\max \text{ eff}} [S]}{K_M + [S]}$$

Мұндағы эффективті константа ингибитордың бастапқы концентрациясымен байланысты:

$$w_{\max \text{ eff}} = \frac{k_2 [E]_0}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}} = \frac{w_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$$

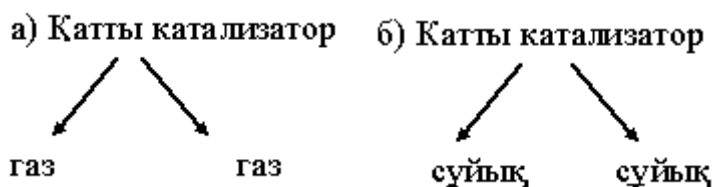
Сонымен конкурентті емес ингибирлеу кезінде ферментативті реакцияның максималды константасы азаяды, Михаэлис константасы тұрақты болып қалады.

Аралас ингибирлеу күрделі кинетикалық сызбамен жүреді. Аралас ингибирлеу кезінде ферментативті реакцияның максималды константасы да, Михаэлис константасы да өзгереді.

Гетерогенді катализ

Гетерогенді катализ катализдің ең көп тараған түрі. Гетерогенді катализге NH_3 , H_2SO_4 , HNO_3 сияқты құнды өнімдерді синтездеу, мұнай және мұнай өнімдері қатысындағы реакциялар, қанықпаған көмірсутектерді гидрлеу т.с.с. процестер жатады.

Гетерогенді катализде берілген реакцияға қатты фазаның бетінде яғни әртүрлі фазалар аралығында өтуінде. Гетерогенді катализдің негізінен екі түрі бар: а) катализатор қатты, ал реакцияға түсетін және реакциядан шығатын заттар газдар; б) катализатор қатты, реакцияға түсетін және шығатын заттар сұйықтар.



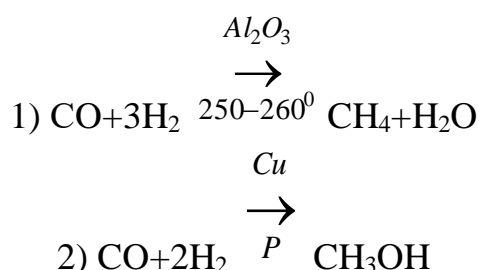
Гетерогенді катализде реакция қатты фаза - катализатор бетінде (демек, оның газбен не сұйықпен жанасу бетінде) жүреді. Гомогенді катализдегі сияқты, гетерогенді катализдік реакцияда да аралық активті комплекстер түзіледі. Д.И. Менделеев 1886 ж. гетерогенді катализдің белгілі бір ерекшеліктері болатынын айтқан. Ол ерекшеліктер:

- бөлшектердің реакция көлеміндегі энергиясы қатты фаза бетіне жақын жердегі энергиясынан басқаша;
- бөлшектердің қатты фаза бетіне адсорбцияланған кезде бөлінетін жылу (адсорбция жылулығы) олардың активтенуіне жұмсалады;
- реакцияның жылдамдығы реакция көлеміне қарағанда беттік қабатта жоғары.

Кейінірек, Д.И. Менделеевтің бұл айтқандарын ары қарай дамытқан ғалымдар Сабатье, Зеленский, Ленгмюр, Тейлор, Баландин, Кобозев, Сокольский болды. Олардың негізгі қағидалары мынадай:

- Катализатор мен реакцияға түсетін бөлшектердің арасында белгілі бір физикалық немесе химиялық ынтықтылық болуы қажет. Мысалы, гидрлеу және дегидрлеу реакциялары үшін катализатор рөлін Pt, Os, Ir, Pd атқарады, себебі сутек иондары осы металдардың адсорбцияланып аралық қосылыстар түзеді.
- Түзілетін аралық комплекс тез реакция өніміне айналып катализаторды өзінен бөліп шығаруы үшін олар өте берік емес (тұрақсыз) болуы қажет.

3. Гомогенді және гетерогенді катализдің маңызды қасиеттерінің бірі олардың селективтілігі. Оствальд айтқан: "Әрбір құлпының өзінің ғана кілті болатындай, әр заттың өзіне тән катализаторы болады". Демек, берілген катализатор термодинамикалық мүмкін болатын реакциялардың тек біріне ғана әсер етеді. Мысалы, CO мен H₂ арасында катализатордың түріне байланысты әр түрлі реакция жүріп, әртүрлі өнім түзіледі:



Катализаторлар белгілі бір заттың әсерінен уланады, олар: SH⁻, CN⁻, S, P, As, Se т.с.с. Бұл заттардың өте аз мөлшерінің өзі катализаторды ұлап істен шығарады. Катализатордың әсерін жақсартып, катализдік реакцияның жылдамдығын әсіретін заттарды **промотрлар** деп атайды. Гетерогенді катализде **арқаулы катализаторлар** жиі қолданылады. **Арқаулы катализатор** деп беттік қабаты кеуекті болып келетін силикагель, асбест, көмір сияқты заттардың бетіне жұқа етіп жағылған катализаторды (мысалы, Fe, Cu т.с.с.) айтады.

Әдебиеттер:

1. Сибаров Д. А., Смирнова Д. А. Катализ, каталитические процессы и реакторы: Учебное пособие. - СПб.: Издательство «Лань», 2016. - 200 с.
2. Фенелонов, В. Б. Адсорбционно-капиллярные явления и пористая структура катализаторов и адсорбентов: Сборник задач и вопросов с ответами и решениями /НГУ. — Новосибирск : Изд-во НГУ, 2010. — 188 с.
3. Романовский Б. В. Основы катализа : учебное пособие, М. : БИНОМ. 2014. — 172 с.