

Теории катализа

ЛЕКЦИЯ 1. Классификация катализаторов.

1. Катализатор может быть как индивидуальным веществом, так и смесью веществ.

❖ **однокомпонентные**: металлы, окислы, сульфиды, кислоты

Pt_{чернь}, Al₂O₃, H₂SO₄.

❖ **многокомпонентные**: сплавы, смешанные оксиды и т.д.

Катализатор синтеза аммиака: Fe - 80%, FeO - 14%, Fe₂O₃ - 1%, Al₂O₃ - 1%, K₂O - 4%, CaO, SiO₂, MgO.

2. Катализатор может находиться в различных агрегатных состояниях.

❖ **газ** (NO)

❖ **жидкость** (раствор Co₂(CO)₈ в пентане)

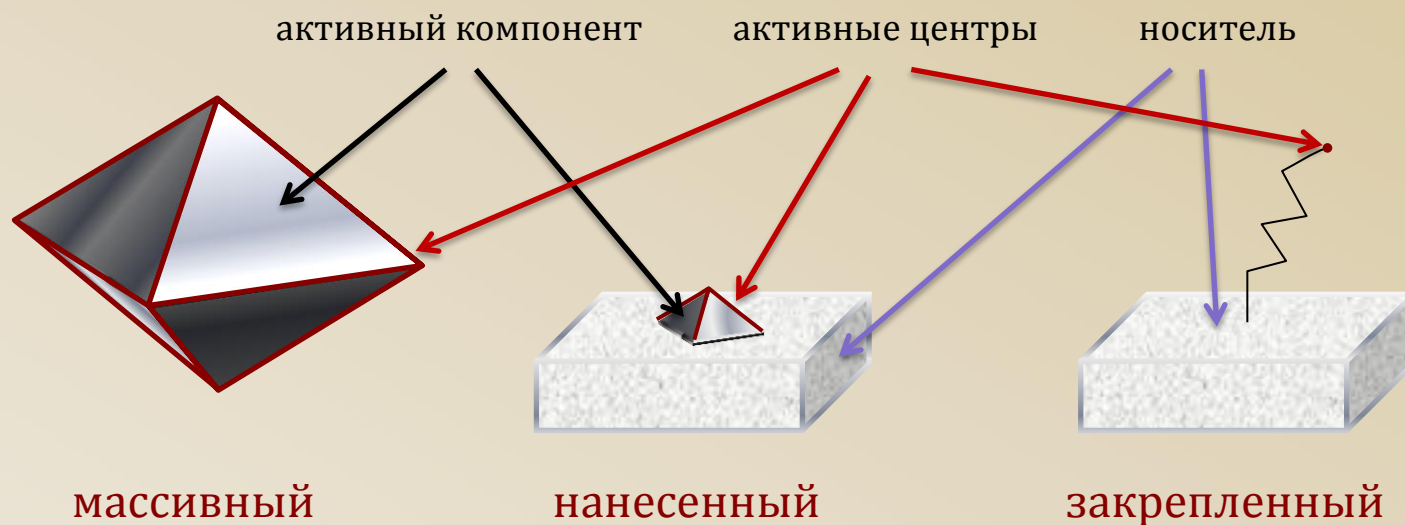
❖ **аморфное тело** (силикагель)

❖ **кристаллы** (цеолит)

ЛЕКЦИЯ 1. Классификация катализаторов.

3. Катализатор может быть:

- ❖ **массивным** – катализатор целиком состоит из активного компонента;
- ❖ **нанесенным** – активный компонент нанесен на каталитически инертное тело;
- ❖ **закрепленный** – активный центр прикреплен к каталитически инертному телу.



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.



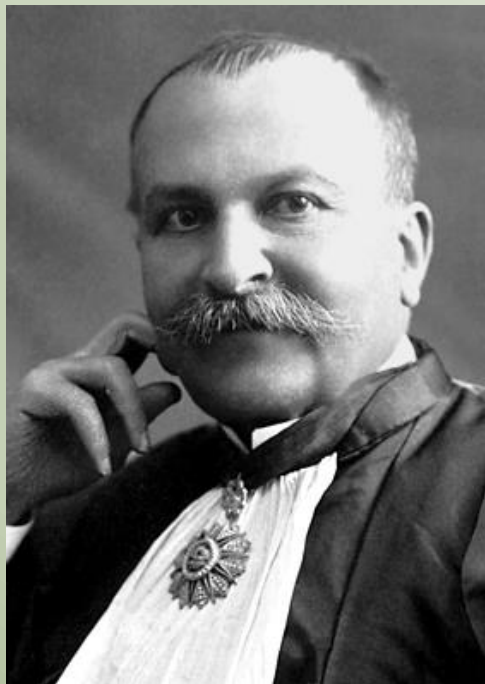
ВЗРЫВ МОЗГА

**Теория
объемных
промежуточных
соединений**

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

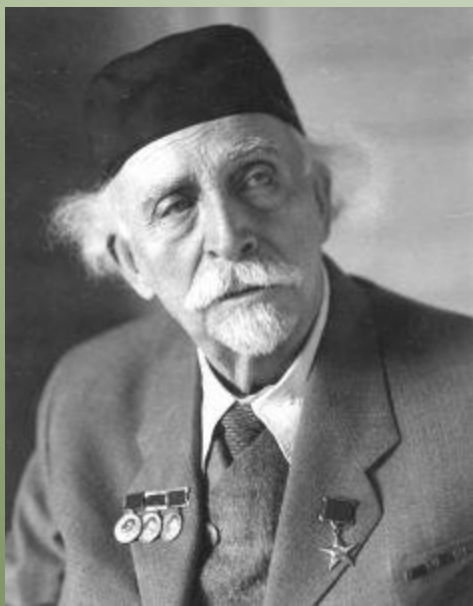
Согласно теории Д.И. Менделеева:

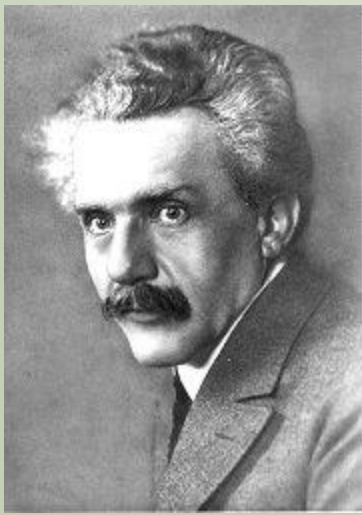
1. Свойства молекул на поверхности раздела фаз в энергетическом отношении отличаются от свойств молекул в объеме.
2. Процесс удерживания молекул на поверхности связан с выделением тепла, которое может идти на активирование молекул.
3. Молекулы на поверхности переходят в более реакционно способное состояние.
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.

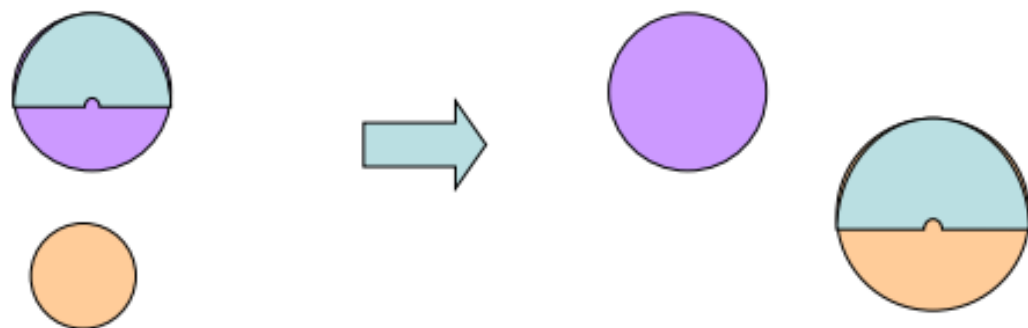
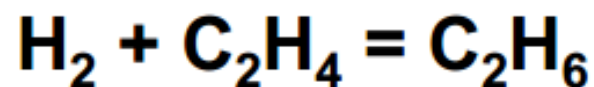
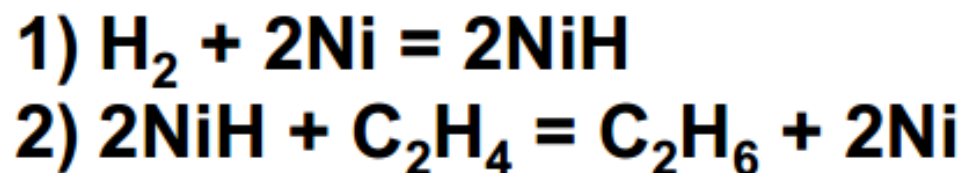
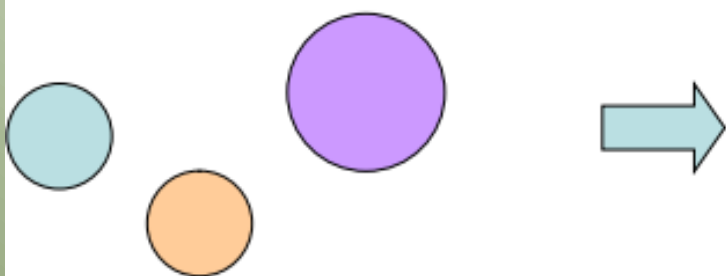
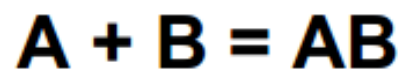
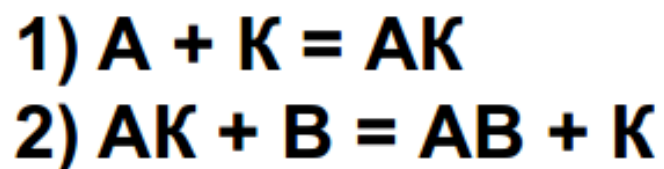
3. Неустойчивое промежуточное соединение относительно медленно распадается на продукты реакции и молекулы катализатора.

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.

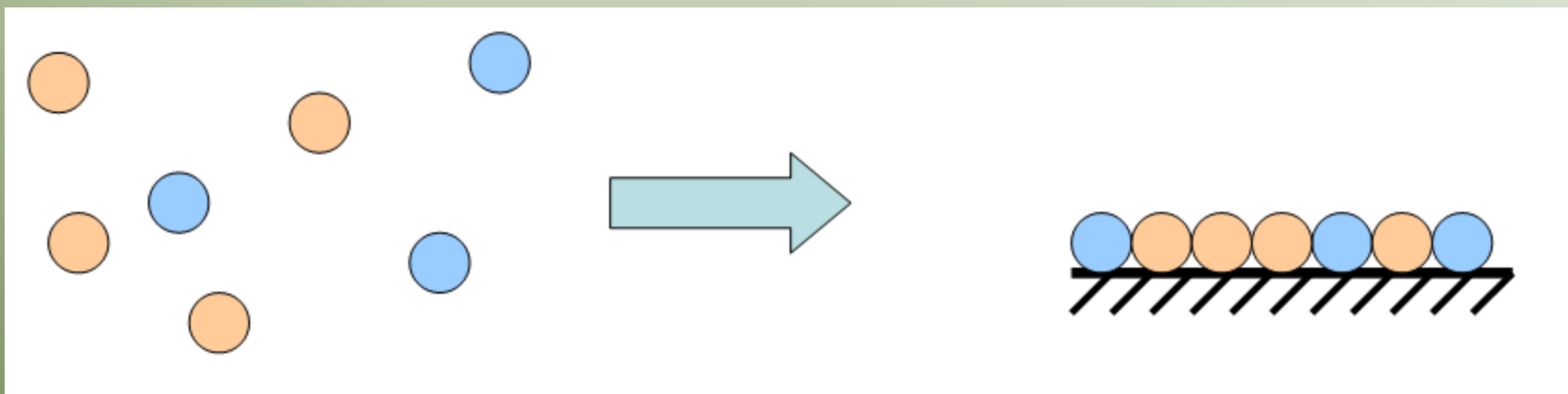
2. Теория не учитывает физического состояния поверхности катализатора: неоднородность поверхности, распределение активных центров и степень их активности. Не учитывается влияние технологии приготовления катализаторов.



**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.



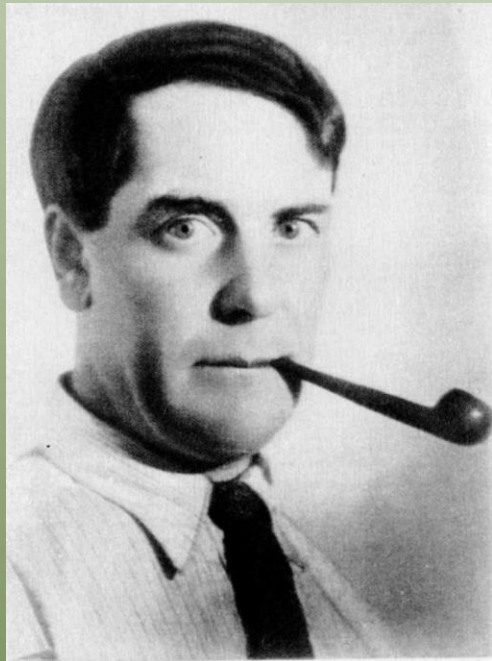


Однако хорошие адсорбенты не всегда хорошие катализаторы. Расчеты показывают, что возрастание скорости процесса за счет повышения концентрации веществ на поверхности катализатора ниже наблюдаемых на практике.

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.



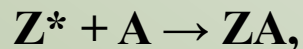
**Теория
поверхностных
промежуточных
соединений**

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.

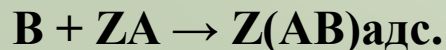
Теория поверхностных промежуточных соединений базируется на постадийной схеме катализа:

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

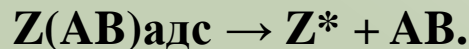


где Z^* – поверхностный активный центр; A – реагирующая молекула.

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.)**

Активный центр катализатора.

Активный центр катализатора – это химическое соединение (изолированное или агрегированное с другими молекулами или атомами), имеющее состав и структуру, обеспечивающие его реакционную способность в образовании промежуточных веществ (интермедиатов), необходимых для превращения субстратов в продукты.

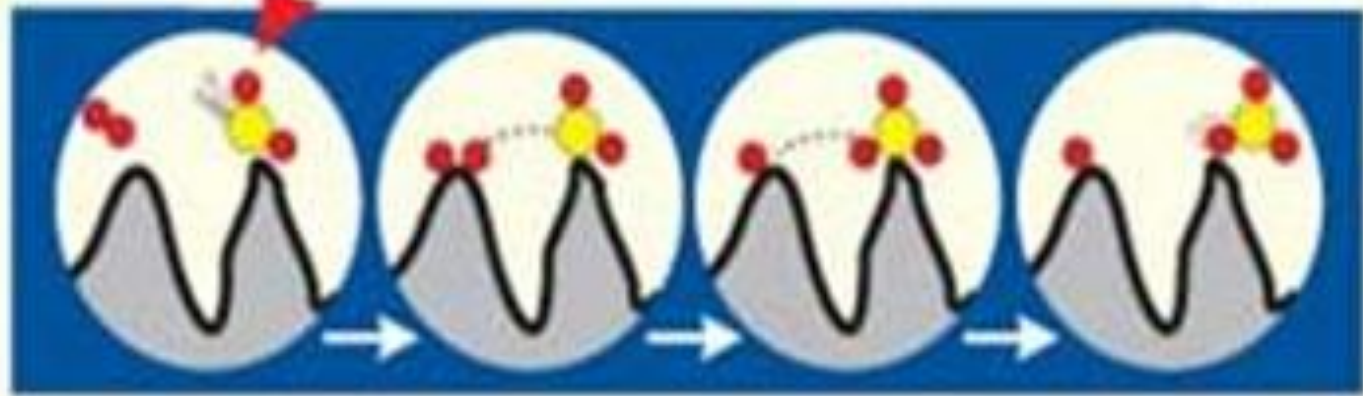
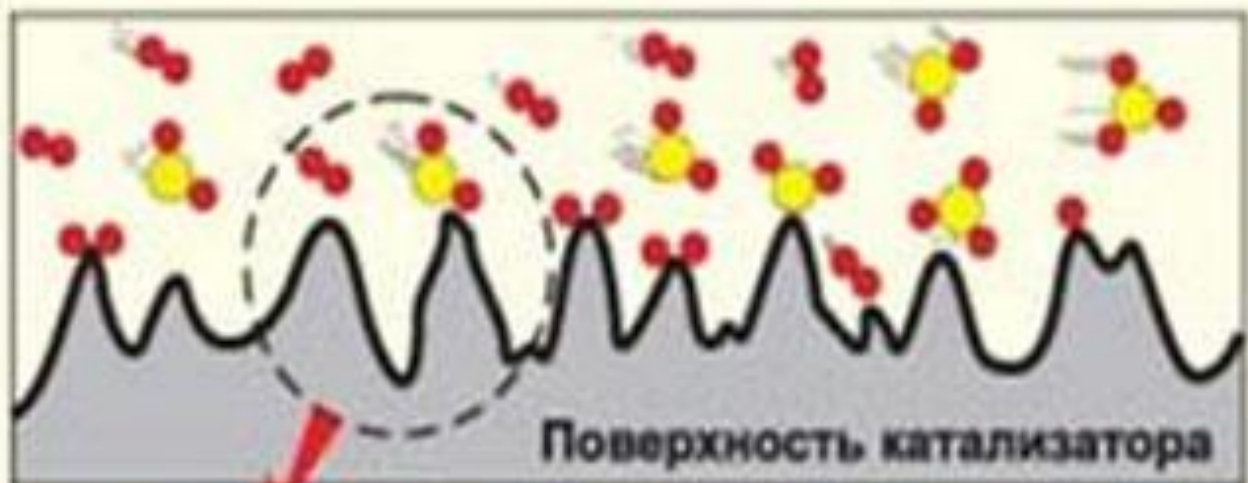


Выявление природы (состава и строения) активных центров и разработка методов их получения является одной из главных задач науки о катализе.

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.



Мультиплетная

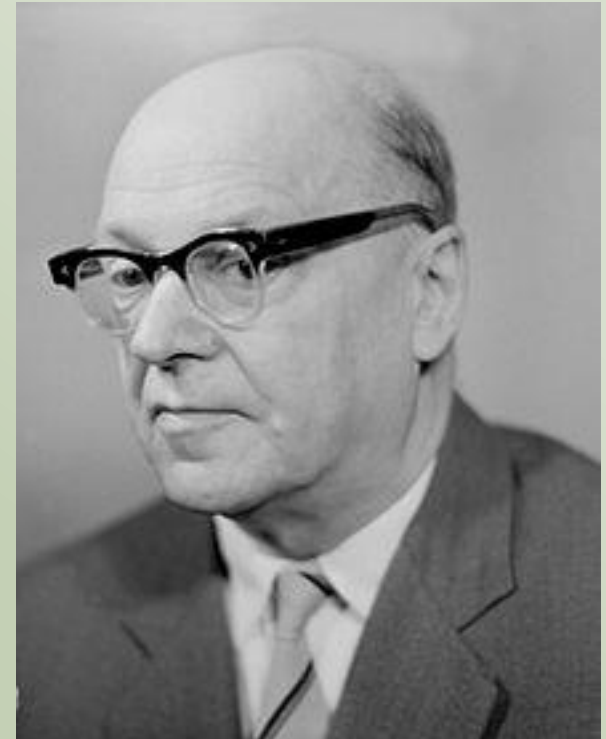
теория

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.

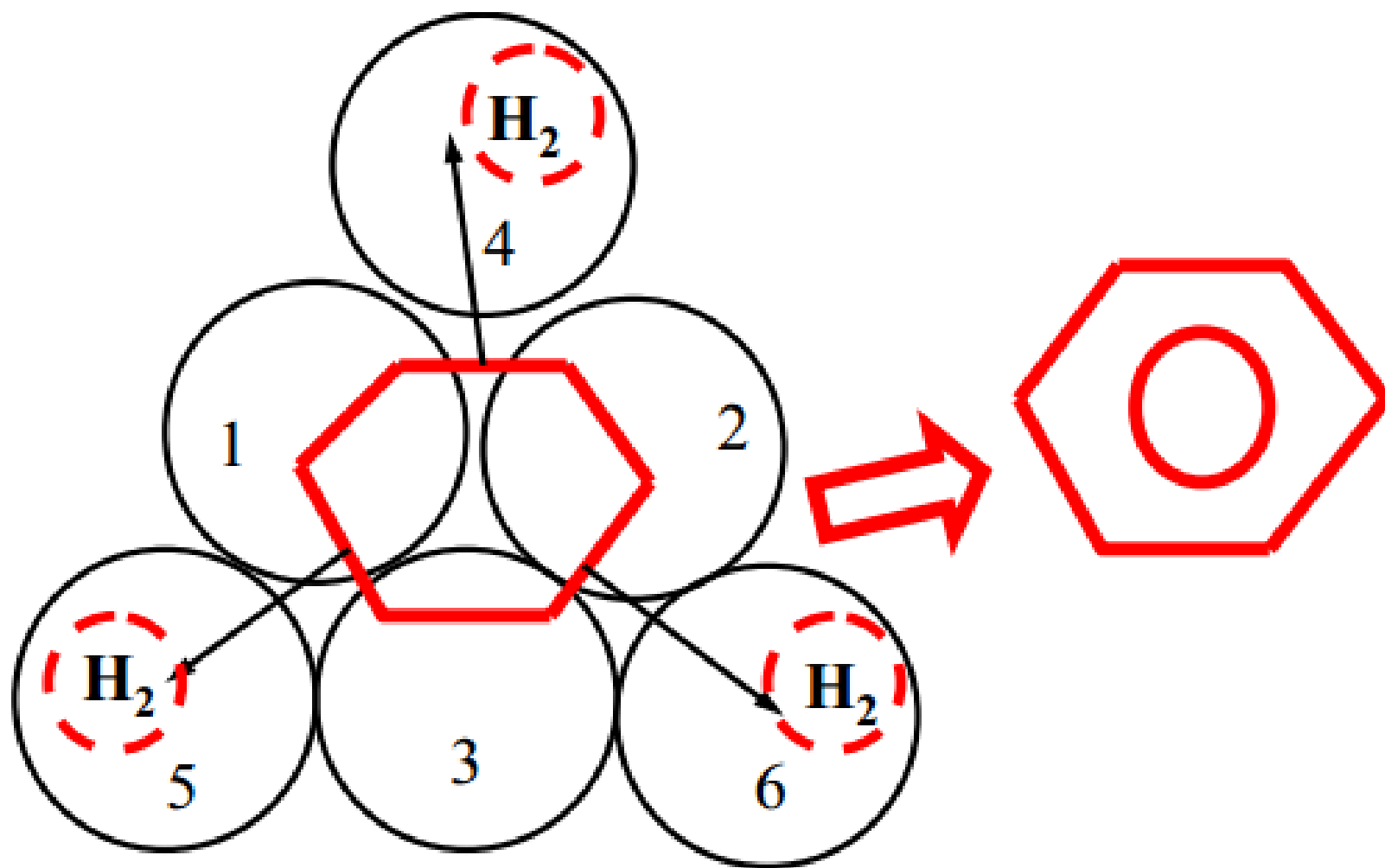
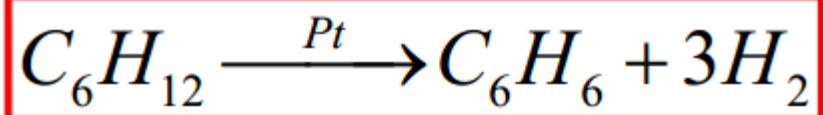
В основу мультиплетной теории Алексея Александровича Баландина легли принципы *структурного* и *энергетического соответствия*, объединяющие влияние химических и физических факторов в катализе.

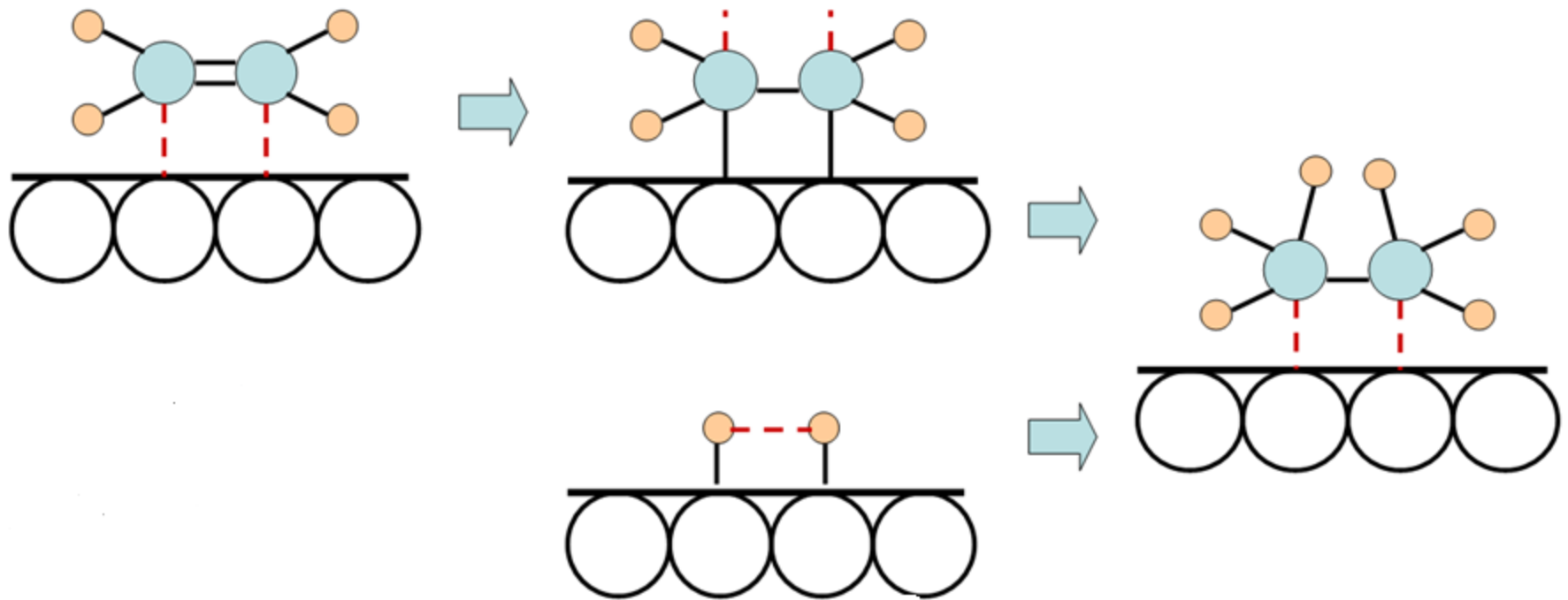
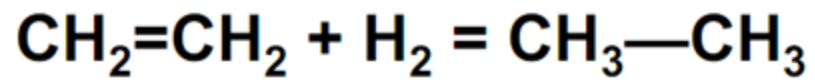


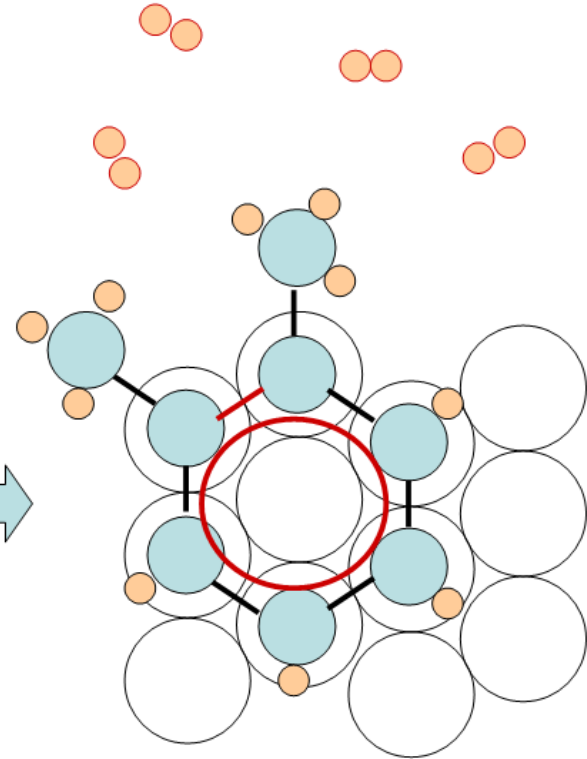
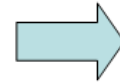
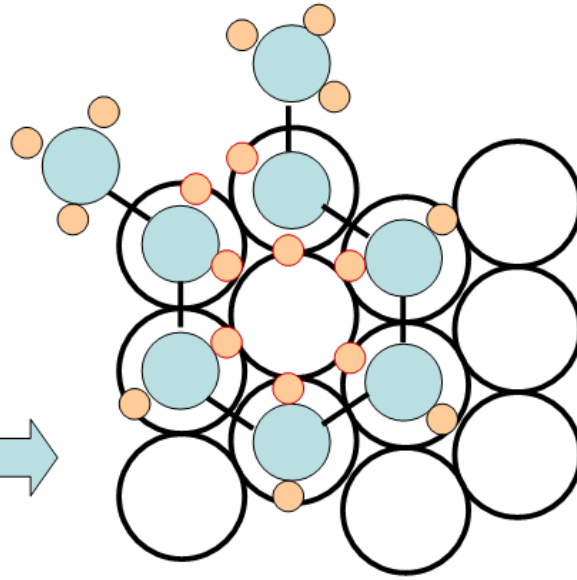
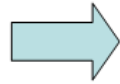
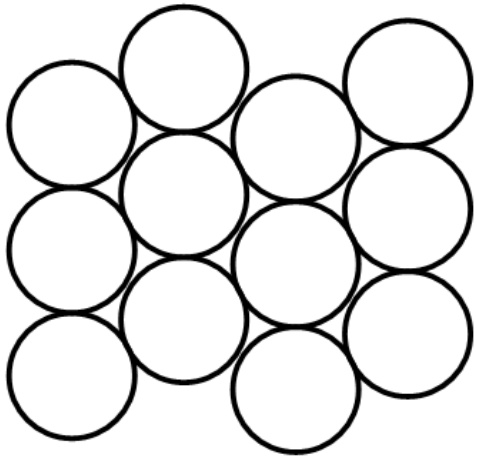
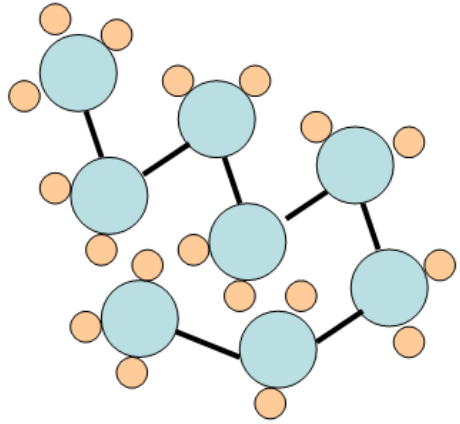
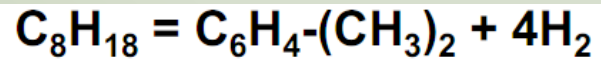
I. Структурное соответствие. Заключается в том, что для протекания каталитической реакции пространственное расположение атомов в реагирующих молекулах и катализаторе должно быть таким, чтобы молекулы своими реагирующими атомами налагались с сохранением валентных углов на катализатор, соприкасаясь с его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



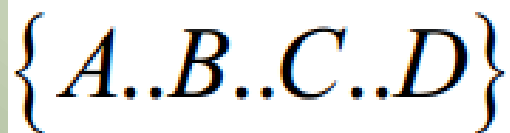
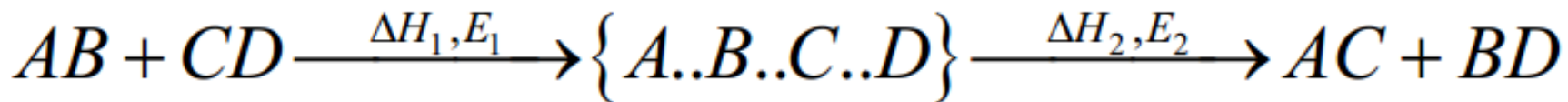




Следует отметить, что геометрическое соответствие между субстратом и катализатором, является лишь *необходимым*, но не *достаточным* условием реализации каталитического процесса. Так, металлическая медь кристаллизуется в кубической упаковке с межатомными расстояниями в решетке 0,256 нм. По этому показателю 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.

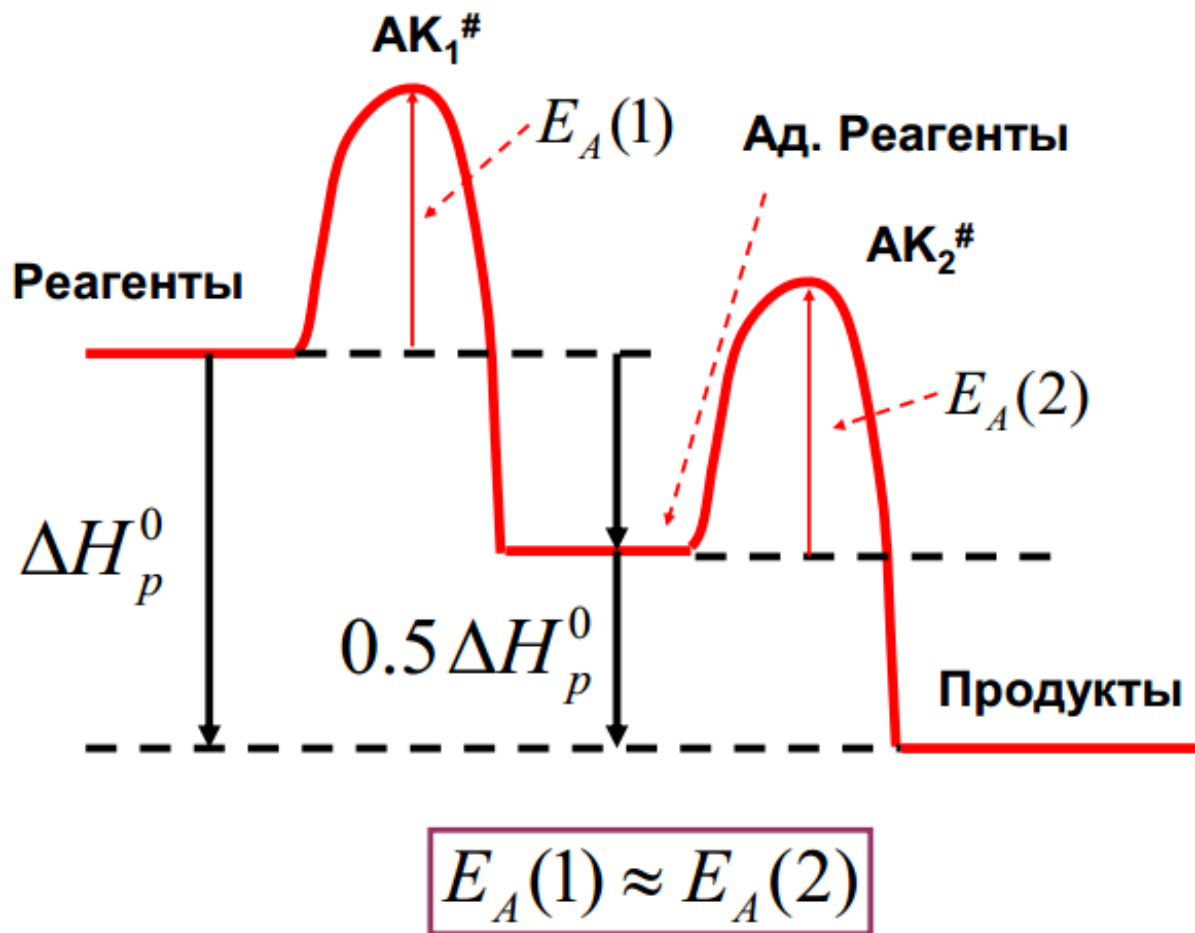
Каталитический процесс описывается схемой:



- «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:

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



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.

**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*.

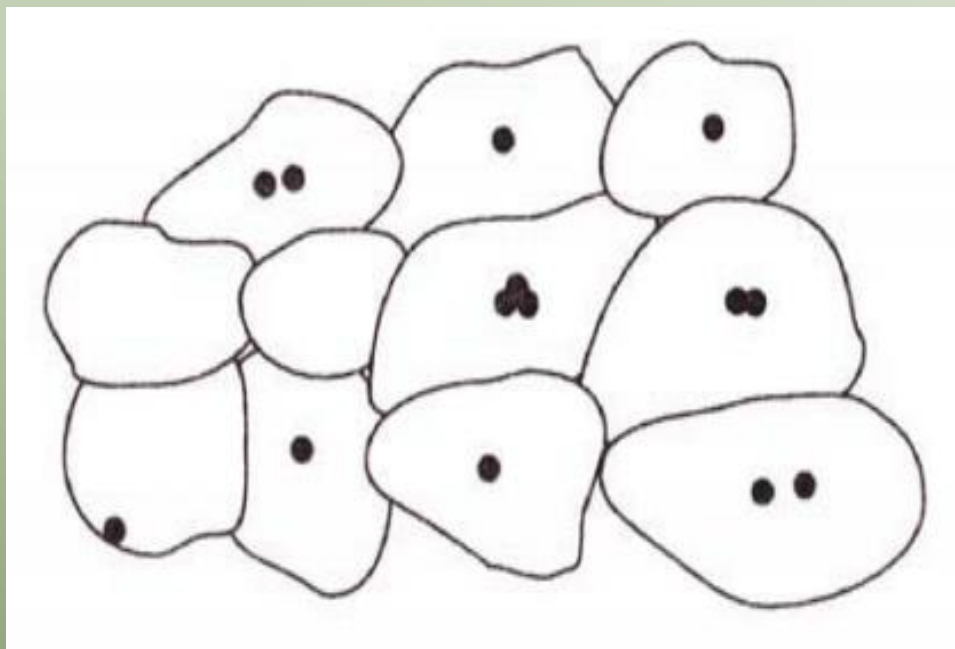
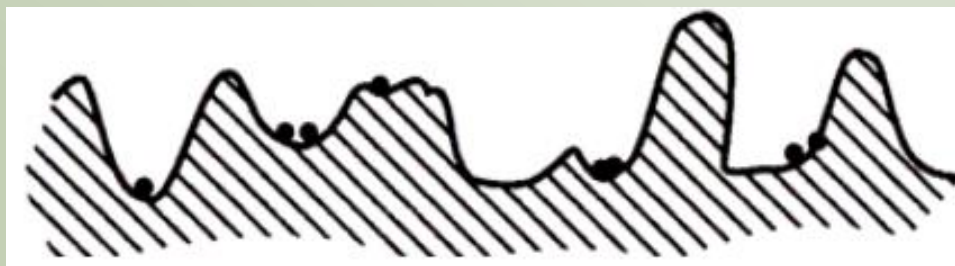
За активный ансамбль принимается активный центр, представляющий собой образование из нескольких атомов: так называемый *атомный ансамбль*, закрепленный на поверхности носителя адсорбционными силами. Теория Н.И. Кобозева распространяется на адсорбционные катализаторы. Это прежде всего катализаторы на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



В своей теории Н.И. Кобозев 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:

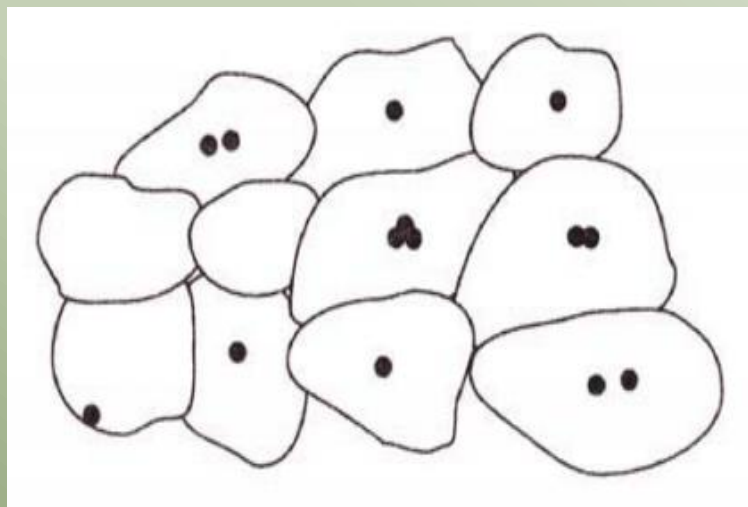


Отдельными миграциями могут быть как реальные ячейки, например, грани элементарных кристаллов, так и области носителя, прилегающие к центру адсорбции, характерные для энергетически неоднородной поверхности. Трещины и др. нарушения поверхности, дефекты кристаллов, нарушение стехиометрического состава, 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	$n = 2$



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

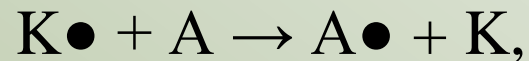
1. Впервые дана количественная трактовка связи свободной энергии поверхности с ее активностью.
2. Теория дает указание, как получить активный катализатор.

Недостатки теории

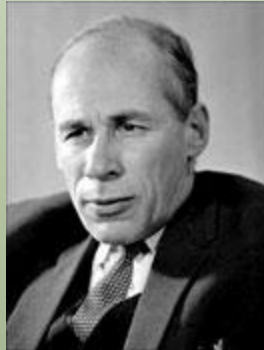
1. Отсутствует представление о том, как построены активные центры.
2. Остается неясным вопрос о максимальном пересыщении: нельзя увеличивать пересыщение до бесконечности.
3. Недостаточно выяснен вопрос о стабильности полученных пересыщений.
4. В ряде случаев активность катализатора не зависит от способов 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 термопары, 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.