

Тема: Каталіз

1. Загальна характеристика і класифікація каталітичних реакцій

Швидкість багатьох хімічних реакцій залежить від присутності у реакційній суміші речовин (що спеціально вводяться або присутні у вигляді домішок), які не входять у стехіометричне рівняння хімічної реакції і після закінчення реакції залишаються незмінними як за хімічним складом, так і кількісно. Ці речовини, що змінюють швидкість реакції, але стехіометрично не є учасниками реакції, отримали назву **каталізатори** (Берцеліус, 1836), а саме явище зміни швидкості у присутності каталізатора називається **каталізом**. Каталітичні реакції дуже поширені як у хімічній технології, так і в біологічних процесах (ферментативний каталіз). Багато реакцій, які на перший погляд не є каталітичними, насправді прискорюються дуже малими кількостями домішок (наприклад, слідовими кількостями води або інших речовин), завжди присутніх у реакційній суміші, а у деяких випадках каталізатором може бути навіть сама реакційна посудина.

Вплив, каталізатора на швидкість реакції зумовлений тим, що він бере участь у проміжних стадіях реакції і зменшує енергію активації хімічної реакції.

Після закінчення реакції відбувається регенерація каталізатора, тобто теоретично каталізатор не витрачається і залишається хімічно незмінним. Тому в принципі однієї малої порції каталізатора досить для проведення реакції з будь-якою кількістю субстрату (реагуючої з каталізатором речовини). Звичайно, у реальних процесах каталізатор витрачається через наявність побічних процесів, отруєння, технологічні втрати, зміну стану поверхні твердих каталізаторів та інших причин.

Однією з найважливіших властивостей каталізаторів є їх *селективність* (*вибірковість*) – кожен каталізатор впливає на швидкість однієї реакції або якої-небудь групи реакцій. Різні каталізатори можуть утворювати з одними і тими ж вихідними речовинами як однотипні, так і різні за складом і структурою активні комплекси. Це може призвести до зміни напряму процесу і до утворення з одних і тих же вихідних речовин різних продуктів.

Сказане вище не означає, що каталізатор може викликати термодинамічно неможливий у даних умовах процес або вплинути на положення рівноваги в оборотних реакціях. Суть у тому, що якщо у даних умовах термодинамічно можливий перебіг декількох паралельних реакцій, то каталізатор внаслідок властивості селективності прискорює одну із цих реакцій. Положення рівноваги для неї досягається значно швидше, ніж для інших реакцій, тому основними продуктами будуть речовини, що утворюються в цій реакції, а продукти інших реакцій будуть присутні як домішки до основних.

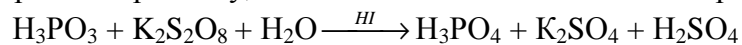
У деяких випадках самі продукти реакції можуть бути каталізаторами, і реакція самоприскорюється з часом. Такі реакції називаються *автокаталітичними*.

Каталізатор і реагуючі речовини можуть знаходитися в одній фазі (рідкій або газовій) – це *гомогенні каталітичні реакції*. Найчастіше гомогенний каталіз спостерігається у розчинах. У разі *гетерогенного каталізу* каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в різних фазах – у більшості випадків каталізатор твердий, а реагуючі речовини знаходяться в газовій фазі або розчині.

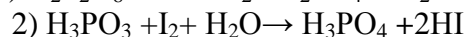
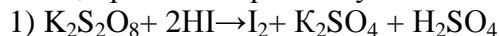
2. Гомогенні каталітичні реакції

Оскільки каталізатор не входить у стехіометричне рівняння хімічної реакції, але впливає на її швидкість, логічно припустити, що каталізатор спочатку утворює з реагуючими речовинами деякі нестійкі проміжні сполуки, які при подальших перетвореннях дають продукти реакції з регенерацією каталізатора. Іноді проміжні продукти являють собою звичайні, але малостійкі хімічні сполуки, які можна виділити і

вивчити окремо. Однак у більшості випадків надзвичайно мала стійкість проміжних продуктів не дозволяє їх виділити, і про утворення проміжної сполуки можна судити лише за зміною якої-небудь властивості розчину. Наприклад, при реакції метафосфорної кислоти з персульфатом калію; каталізатором якої є йодоводнева кислота, спостерігається поява жовтого забарвлення розчину, яке зникає на момент закінчення реакції:



Проміжним продуктом тут є йод, і реакція перебігає у дві стадії:



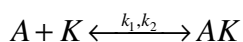
Виходячи з уявлень теорії активованого комплексу, припускається така схема каталітичної дії.

Некаталітична реакція між речовинами А і В-перебігає з утворенням активованого комплексу АВ":

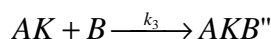


Для реакції у присутності каталізатора К можна розглянути, наприклад, таку схему перебігу реакції з кількома стадіями:

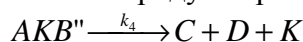
1) Оборотна реакція утворення проміжного продукту із каталізатора та якої-небудь реагуючої речовини:



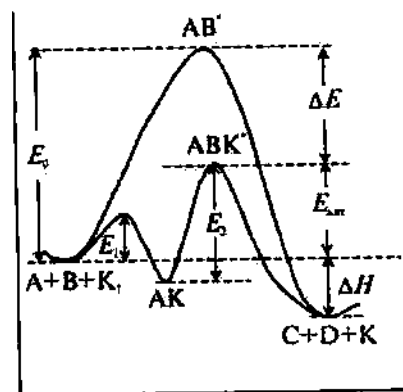
2) Проміжний продукт утворює активований комплекс:



3) Активований комплекс розпадається на продукти реакції та каталізатор:



У принципі можна побудувати поверхню потенційної енергії і представити профілі шляхів некаталітичної і каталітичної реакцій (рис. 1). Як видно з рисунка, при каталізі у цьому випадку припускається, що утворення проміжного продукту є екзотермічним процесом, а далі потенційна енергія системи зростає у зв'язку з утворенням активованого комплексу АВК". З рисунка видно також зниження енергії активації каталітичної реакції у порівнянні з некаталітичною $\Delta E = E_0 - E_{\text{кат}}$. Якщо вважати, що передекспоненційні множники у рівнянні Арреніуса для обох реакцій однакові, то відношення констант швидкостей каталітичної і не каталітичної реакцій дорівнює



Координата реакції

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{nonkat}}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

3. Кислотно-основний каталіз

У багатьох випадках реакції у розчинах каталізуються йонами водню та гідроксилу. Ще у 1884 р. Оствальд встановив, що сила каталітичної дії кислот пропорційна їх електричній провідності. Це правило підтвердив Арреніус, який виявив також два нові ефекти каталітичної дії.

Додавання нейтральної солі, яка не має загального аніона з кислотою-каталізатором, підвищує її каталітичну даю - *первинний сольовий ефект*. Наприклад, швидкість інверсії очеретяного цукру у водному розчині оцтової кислоти (каталізатор) зростає приблизно на 30% при доданні 10 мол. % NaCl.

Якщо до розчину кислоти додавати її сіль, то згідно із загальною теорією

електролітичної дисоціації концентрація іонів водню повинна зменшуватися, а каталітична дія кислоти слабшати. Насправді ж у деяких реакціях каталітичний ефект не тільки не зменшується, а навіть посилюється (наприклад, при етерифікації трихлороцтової кислоти) Це явище одержало назву *вторинного сольового ефекту*. Він свідчить про те, що каталітичну дію виявляють не дисоційовані молекули кислоти та її аніони.

У залежності від природи каталізаторів розрізняють три типи кислотного або основного каталізу:

1) *специфічний кислотний каталіз*, в якому каталізатором є іони H_3O^+ та *специфічний основний каталіз* іонами OH^- ;

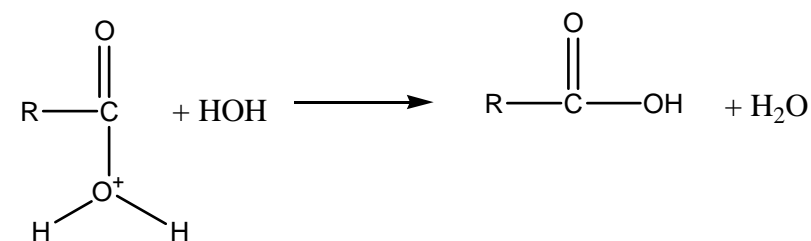
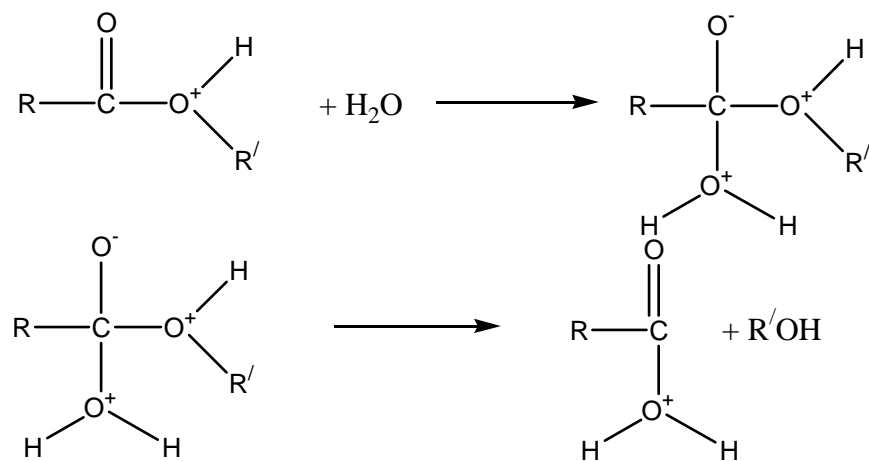
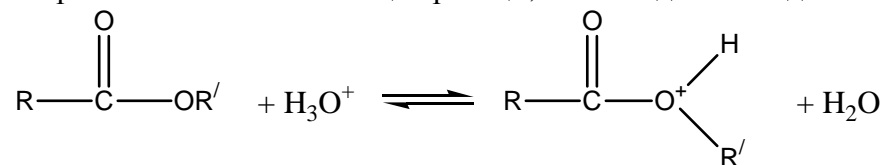
2) *загальний кислотний каталіз*, в якому каталізаторами виступають будь-які донори протонів, окрім йонів H_3O^+ тобто узагальнені кислоти Бренстеда, та *загальний основний каталіз* під дією будь-яких акцепторів протонів, окрім йонів OH^- , тобто під дією узагальнених основ Бренстеда;

3) *електрофільний каталіз*, де каталізаторами виступають кислоти Льюїса (акцептори вільної пари електронів) та *нуклеофільний каталіз*, в якому каталізаторами виступають основи Льюїса (донори вільної пари електронів).

Прикладом специфічного кислотного каталізу може бути реакція гідролізу естерів у сильноокислих розчинах. Швидкість цієї реакції залежить від концентрації іонів H_3O^+ та естеру:

$$v = k c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{эф}}$$

Запропонована така схема цієї реакції, яка складається з декількох стадій:



Треба зауважити, що встановлення істинного механізму реакцій є досить складним завданням, тому різні схеми, які пропонуються для пояснення кінетики реакцій, можна розглядати як найбільш імовірні, але вони можуть змінитися при наступних, більш детальних дослідженнях.

4. Загальна характеристика гетерогенних каталітичних процесів

У гетерогенних процесах реагуючі компоненти і каталізатор знаходяться у різних фазах, і реакція перебігає у суміжному шарі - на межі поділу фаз. На практиці частіше за все каталізатор знаходиться у твердій фазі, а реагуючі речовини - у рідкій або газовій фазі. Тому для гетерогенних каталітичних реакцій особливе значення має транспорт реагуючих речовин з об'єму рідкої або газової фази до поверхні каталізатора та їх адсорбція. Увесь процес можна розділити на кілька етапів:

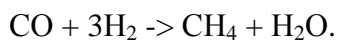
- 1) транспорт реагуючих речовин до поверхні каталізатора (дифузія);
- 2) адсорбція реагуючої речовини на поверхні каталізатора;
- 3) реакція на поверхні каталізатора;
- 4) десорбція продуктів із звільненням поверхні каталізатора;
- 5) відвід продуктів у газову або рідинну фазу.

Як і у випадку некаталітичних гетерогенних реакцій, у залежності від умов проведення процесу чи його особливостей, найбільш повільною може бути будь-яка із цих стадій, а отже, і швидкість каталітичного процесу може лімітуватися однією з них. Тому у тих випадках, коли визначається активність каталізатора, процес треба провести таким чином, щоб швидкість його визначалася третьою стадією.

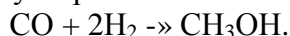
Для пояснення каталітичної дії була висунена ідея (Менделєєв, Сабатьє, Зелінський) про утворення проміжних продуктів. Згідно із цією ідеєю, каталізатор утворює з однією із реагуючих речовин проміжну сполуку, активуючи реагент і полегшуючи реакцію.

Звідси випливає і один із основних принципів гетерогенного каталізу: каталізатор має спорідненість до одного або декількох реагентів. Спорідненість каталізатора до реагуючих речовин і забезпечує утворення проміжної сполуки, яка у більшості випадків є нестійкою і розпадається у подальших перетвореннях на кінцеві продукти з регенерацією каталізатора.

Як і у випадку гомогенного каталізу; каталізатор у гетерогенних реакціях має властивість селективності (вибірковості). Для одних і тих же речовин різні каталізатори прискорюють одну із термодинамічно можливих у даних умовах реакцію, що призводить до утворення як основної речовини різних кінцевих продуктів (інші речовини можуть бути присутніми як домішки). Наприклад, із суміші Карбон (II) оксиду з воднем (водняний газ) у залежності від каталізатора і умов проведення реакції можуть утворюватися різні продукти. Якщо реакція проводиться над металічним нікелем при 510—530 К, то утворюється метан:



На міді під підвищеним тиском утворюється метиловий спирт:



На металевому кобальті утворюється суміш вищих олефінів і парафінів.

Різні продукти можна отримати з етилового спирту при його каталітичних перетвореннях у залежності від вибору каталізатора та умов проведення реакції (температури, тиску).

Причини вибіркової дії каталізаторів у кожному випадку можуть бути різними. За теорією проміжних продуктів ця дія пов'язана з утворенням проміжних сполук різної хімічної природи на різних каталізаторах.

Часто, для надання каталізатору більшої вибіркової, підвищення його термічної стійкості і механічної міцності, а також підвищення активності, каталізатори застосовують не у вигляді чистих речовин, а у вигляді складних багатокомпонентних систем. *Змішані каталізатори* звичайно являють собою суміш двох або декількох оксидів, наприклад, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ThO}_2$; $\text{CoO} + \text{MgO}$. Активність таких каталізаторів залежить від складу, і при певному вмісті компонентів вона досягає максимуму.

Активність каталізатора може бути збільшена при доданні до нього речовин, які самі по собі не мають, каталітичних властивостей. Такі речовини отримали назву *промоторів*, а саме явище - *промотування*. Розрізняють два типи промотуючої дії — *структурутворююче промотування* та *модифікування*. Структурутворюючі промотори стабілізують активну фазу каталізатора по відношенню до температури або яких-небудь інших чинників. Вважається, що вони збільшують термін життя мікрористалічної фази каталізатора, нестійкої внаслідок термодинамічне самочинного термічного укрупнення кристаліків каталізатора. Прикладом може бути промочування оксидом алюмінію залізного каталізатора синтезу аміаку. Модифікуючі промотори змінюють будову і хімічний склад активної фази. Їх дія зводиться, ймовірно, до синтезу на поверхні, каталізатора активних центрів нової хімічної природи, при цьому іноді спостерігається і зміна селективності каталізатора.

Присутність у реакційній системі деяких речовин, часто у надзвичайно малих кількостях, може значно знижувати або повністю придушувати активність каталізатора. Такі речовини отримали назву *каталітичних отрут*, а саме явище - *отруєння* каталізаторів. Типовими каталітичними отрутами є сполуки сірки, синильна кислота і деякі її похідні, оксид вуглецю, вільні галогени, ртуть і деякі її солі, сполуки фосфору, миш'яку, свинцю та інші, і навіть водяна пара. Отруєння каталізатора в основному відбувається внаслідок адсорбції отрути на поверхні та блокування активних центрів каталізатора. Оскільки адсорбція може бути оборотною і необоротною, то і отруєння каталізатора може бути оборотним і необоротним. При оборотному отруєнні активність каталізатора відновлюється після видалення отрути, а при необоротному відновити активність каталізатора не вдається. Найбільшу отруйливу дію надають перші порції отрути, які різко, на 70-80%, знижують активність каталізатора, після чого токсичність отрути знижується.

Дослідження процесів отруєння зіграли значну роль у розвитку теорії каталізу. Практичним же наслідком з'явилася розробка вимог до чистоти вихідних речовин і апаратури для проведення каталітичних реакцій.