

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕХАНИЗМЫ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ
И СОПРЯЖЕННЫХ РЕАКЦИЙ.
НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ
В КАТАЛИЗЕ
(Классические системы)**

Учебное пособие для вузов

Составители:
И.Я. Миттова,
А.А. Самсонов,
Б.В. Сладкопевцев

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2012

СОДЕРЖАНИЕ

1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИЗА	4
1.1. Кислотно-основный катализ.....	12
1.2. Окислительно-восстановительный катализ	16
1.3. Автокатализ и ингибирование	19
2. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ	21
2.1. Активация в гетерогенных каталитических реакциях. Применение метода переходного состояния в гетерогенном катализе	23
2.2. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций на равнодоступной поверхности	27
2.3. Макрокинетика гетерогенного катализа.....	28
3. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	41
4. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ	44
5. ИНДУКЦИЯ И КАТАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ	51
5.1. Взаимосвязанные реакции.....	54
5.2. Правила для определения механизма индуцированной реакции...	63
5.3. Примеры применения сопряженных реакций. Проблема фиксации азота.....	65
6. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ НЕРАВНОВЕСНОГО КАТАЛИЗА	66
6.1. Энергетическая схема адсорбции с прекурсором.....	72
6.2. Хемознергетическое стимулирование.....	74
6.3. Пучковые исследования	79
6.4. Лазерные методы	80
6.5. Струевые методы изучения дезактивации возбужденных молекул	81
6.6. Диссипативные структуры в катализе	84
6.7. Самоорганизация в физических явлениях	86
6.8. Самоорганизация в химии	86
6.9. Устойчивость и неустойчивость. Критические состояния. Бифуркации	88
6.10. Примеры диссипативных структур в катализе	90
6.11. Фазовые превращения в катализе	92
ЛИТЕРАТУРА	95

Селективность может быть охарактеризована долей реагента, превратившегося в целевой продукт; это **интегральная селективность**. Она берется по отношению к теоретически возможной, когда образуется только данный продукт.

Дифференциальная селективность – отношение скорости образования целевого продукта к сумме скоростей химического превращения реагентов по всем возможным направлениям. Повышение селективности позволяет снизить количество побочных веществ. Реально 100%-я селективность достигается у ферментов и некоторых гомогенных катализаторов.

Активность и селективность меняют путем воздействия на катализатор. Активность катализатора может увеличиваться при добавлении вещества, которое само не обладает каталитическими свойствами для данного процесса. Такие вещества называются **промоторами**, а само явление – **промотированием**. Разделяют структурнообразующие и модифицирующие промоторы. Структурнообразующие промоторы стабилизируют активную фазу катализатора, например по отношению к нагреванию или к каким-то другим воздействиям. По-видимому, роль промоторов сводится к увеличению срока жизни микрокристаллической фазы катализатора, неустойчивой термодинамически. Таково, например, промотирование оксидом алюминия железного катализатора синтеза аммиака. **Модифицирование** катализаторов заключается в том, что одни и те же добавки в зависимости от концентрации могут оказывать как отравляющее, так и промотирующее действие. Модифицирующие промоторы изменяют строение и химический состав активной фазы катализатора. Возможно, их роль сводится к синтезу на поверхности катализатора активных центров новой химической природы, поэтому при модифицировании иногда изменяется и селективность. Примером модифицирующего промотирования служит добавление K_2O к железному катализатору синтеза аммиака. Добавка K_2O к катализатору, не промотированному Al_2O_3 , понижает каталитическую активность; к промотированному – дает четкий активирующий эффект.

Понижение или полное подавление активности катализатора называется его **отравлением**. Оно обусловлено присутствием в системе даже в ничтожных количествах некоторых веществ, называемых

каталитическими ядами. Механизм отравления состоит в блокировании ядом активных центров катализатора. Поскольку адсорбция может быть обратимой и необратимой, различают обратимое и необратимое отравление. Так, платиновый катализатор отравляется СО и CS_2 , однако при внесении его в чистую смесь газообразных исходных веществ происходит десорбция ядов и активность восстанавливается. При отравлении же H_2S и PH_3 платина полностью дезактивируется. Известными каталитическими ядами как для гомогенных, так и для гетерогенных катализаторов являются соединения мышьяка, ртути, серы, фосфора. Некоторые вещества при низкой концентрации их в катализаторе могут проявлять промотирующее действие, а при высоких – отравляющее. В ферментативном катализе для обозначения этого явления применяются термины «ингибирование» и «ингибитор» (см. ниже).

На современном уровне явления промотирования и отравления объясняются способностью некоторых веществ вступать в химическое взаимодействие с активным центром катализатора. При этом может произойти формирование новой, более активной структуры активного центра и повышение активности катализатора. Образование же устойчивых инертных соединений активного центра с молекулой каталитического яда ведет к дезактивации и отравлению катализатора.

Кинетика каталитических реакций

Несмотря на чрезвычайное многообразие каталитических реакций, большинство из них можно свести к двум схемам.

Схема 1

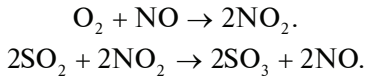
Пусть имеем реакцию $R_1 + R_2 \rightarrow P_1 + P_2$.

Эту реакцию можно представить как совокупность следующих стадий:

1. $R_1 + K \rightarrow P_1 + KX$;
2. $KX + R_2 \rightarrow P_2 + K$.

В этом случае катализатор является переносчиком атомных групп, атомов или электронов от молекул R_1 к R_2 .

Примером такого механизма является реакция окисления SO_2 кислородом в присутствии NO:



Это *раздельный*, или *диссоциативный* механизм катализа.

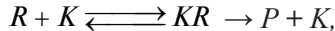
Схема 2

Согласно этой схеме вышеприведенная реакция может быть представлена в виде следующих стадий:

1. $R_1 + R_2 + K \rightarrow P_1 K P_2$;
2. $R_1 K R_2 \rightarrow P_1 + P_2 + K$.

Это *слитный*, или *синхронный* механизм. Здесь имеет место обратимое образование промежуточного соединения активного центра катализатора с молекулами обоих реагентов, которое затем распадается на продукт и «свободный» активный центр катализатора, а последний, в свою очередь, вступает в новый цикл превращений. Примером такого механизма является реакция гидрирования олефинов в присутствии комплексных соединений родия или иридия либо гидролиз простых эфиров в присутствии ферментов.

Рассмотрим мономолекулярную реакцию $R \rightarrow P$, протекающую по механизму 2.



$$\begin{cases} \frac{dC_R}{dt} = -k_1 C_R C_K + k_{-1} C_{KR}, \\ \frac{dC_{KR}}{dt} = k_1 C_R C_K - k_{-1} C_{KR} - k_2 C_{KR}, \quad V = \text{const, закрытая система.} \\ \frac{dC_P}{dt} = k_2 C_{KR}, \end{cases}$$

Уравнение материального баланса по катализатору

$$C_K^0 = C_K + C_{KR}.$$

Для квазистационарного режима

$$dC_{KR} / dt = 0 \Rightarrow k_1 C_R C_K - k_{-1} C_{KR} - k_2 C_{KR} = 0.$$

С учетом материального баланса имеем

$$k_1 C_R C_K^0 - k_1 C_R C_{KR} - k_{-1} C_{KR} - k_2 C_{KR} = 0 \quad (\text{выражали } C_K).$$

$$\text{Отсюда } C_{KR} = \frac{k_1 C_R C_K^0}{k_1 C_R + k_{-1} + k_2}.$$