

Вступ в гетерогенний катализ

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ КАТАЛІЗУ

Загальні положення

Види каталізу

Каталіз междисциплінарна наука

Термодинаміка і кінетика каталізу

Розвиток уявлень щодо каталізу.

Основні класи (метали, оксиди прості та складні, сульфати, сульфіді) неорганічних сполук гетерогенних каталізаторів

Теорії каталізу

Властивості твердих тіл, як каталізаторів

Нанокаталіз

Література

Загальні положення каталізу

А.А. Баландин (1898-1967): «**Катализ** – воздействие вещества на реакцию, избирательно изменяющее её кинетику, но сохраняющее её стехиометрические и термодинамические условия; это воздействие состоит в замене одних элементарных процессов другими, циклическими, в которых участвует воздействующее вещество. Вносимое вещество называется катализатором, оно не изменяется количественно в результате реакции и не смещает равновесия».

Властивості каталізаторів

- Катализаторы, используемые в промышленности, должны обладать:
- - постоянной высокой каталитической активностью;
- - селективностью;
- - механической прочностью;
- - термостойкостью;
- - устойчивостью к действию каталитических ядов;
- - большой длительностью работы;
- - легкой регенерируемостью;
- - определенными гидродинамическими характеристиками;
- - незначительной стоимостью.

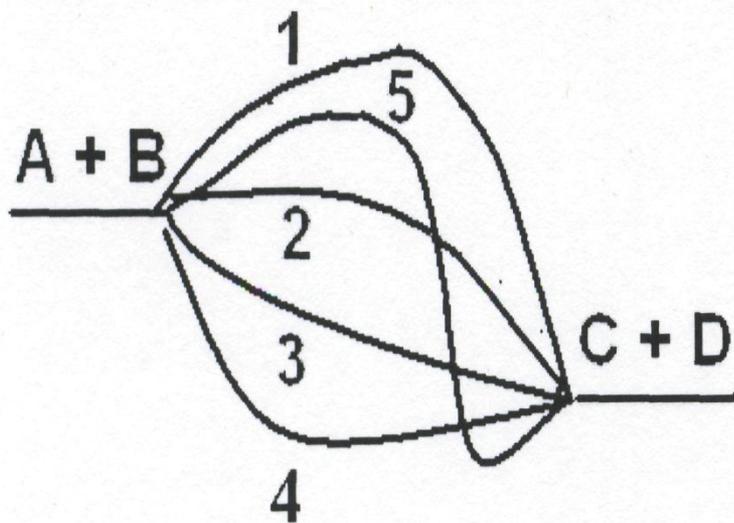


Рис. 2.3. Независимость энергетического состояния продуктов от пути их получения.

- стехиометрические условия – количественные соотношения реагентов и продуктов, обусловленные уравнением реакции;
- кинетика – скорость химической реакции, так как именно она определяет скорость перехода исходных реагентов в конечные;
- термодинамические условия – изменение потенциальной энергии системы в результате реакции; оно не зависит от того, по какому пути исходные реагенты превращаются в конечные продукты (рис. 2.3).

Основные принципы катализа

1. Все каталитические реакции – самопроизвольные процессы, т. е. протекают в направлении убыли потенциальной энергии системы.
2. Катализатор не смещает положения равновесия химической реакции: вблизи положения равновесия один и тот же катализатор ускоряет и прямую и обратную реакцию в равной степени. При этом, как следует из рис.2.8, активированный каталитический комплекс $(A..B..C)K \neq$ для прямой и обратной реакции один и тот же, т.е. соблюдается принцип микрообратимости
3. Энергии активации каталитических реакций значительно меньше, чем тех же реакций в отсутствие катализатора. Благодаря этому обеспечивается их ускорение по сравнению с некаталитическими. Снижение энергии активации объясняется тем, что при катализе реакция протекает по другому пути, складывающемуся из стадий с меньшими энергиями активации, чем некаталитическая реакция (см. рис.2.8)

Главные особенности каталитических реакций

1. Катализатор вступает в химическое взаимодействие с реагентами. При этом образуются более реакционноспособные промежуточные частицы (комплексы, ионы, свободные радикалы), чем исходные вещества.
 2. Активные промежуточные частицы реагируют в дальнейшем таким образом, что их превращения приводят в итоге к образованию конечных продуктов и возвращению катализатора к исходному состоянию (его регенерации). Таким образом, каталитические реакции являются циклическими по отношению к катализатору.
 3. Количество катализатора в системе остается неизменным. Этим катализаторы отличаются от инициаторов химической реакции, которые расходуются в ходе реакции.
- 22 4. Ускорение реакции в присутствии катализатора достигается за счет того, что максимальное значение потенциальной энергии, которое реагирующая система достигает при движении вдоль координаты реакции от начального состояния к конечному, для каталитического маршрута $\Delta E_k \neq$ ниже, чем для некаталитического $\Delta E_{нк}$

Главные свойства катализаторов активностью, селективностью, стабильностью действия.

Активность катализатора – это его производительность, характеризующая то, сколько реагента может превратиться на катализаторе в единицу времени. Она определяется как **приращение** скорости реакции (W_k), отнесенная к количеству катализатора, по сравнению со скоростью некаталитической реакции ($W_{нк}$), т.е.: $(W_k / g) - W_{нк} \approx W_k / g$, так как обычно $W_k \ll W_{нк}$, где g – может быть массой катализатора (г), его поверхностью (m^2), поверхностью активного компонента (m^2) или числом активных центров ($Naц$).

Активность катализатора зависит от количества и природы активных центров ($Naц$), участвующих в каталитическом процессе. Поэтому в идеальном случае, когда все активные центры участвуют в катализе, ее определяют как максимальное количество молекул ($N_{мол}$), прореагировавших на одном активном центре в единицу времени (t): $A_k = N_{мол} / (Naц \cdot t)$ Эту величину называют абсолютной активностью, или **TOF (turnover frequency)** – «частотой оборотов». Размерность TOF – время в «минус первой степени».

Удельная каталитическая активность определяется как скорость реакции на единице площади поверхности катализатора; ее размерность – **[Моль/ m^2 · сек]**.

Главные свойства

В качестве характеристики активности катализатора также используется величина TON (turnover number) – «число оборотов», определяемая как количество молей продукта, образовавшихся на одном моле катализатора до тех пор, пока катализатор полностью не потерял свою активность. У идеального катализатора параметр TON равен бесконечности

Селективность.

Характеристика катализатора, отражающая то, что он ускоряет химические превращения реагента в сторону образования определённого продукта из ряда возможных, называется селективностью.

Стабильность. Это важнейшее свойство катализатора характеризуется его способностью сохранять первоначальную активность и селективность во времени, т. е. иметь достаточную продолжительность работы с постоянной активностью и общий срок службы. Чем дольше катализатор работает без перезагрузки, тем лучше. Характеристикой стабильности является величина TON.

Влияние пористой структур на селективность

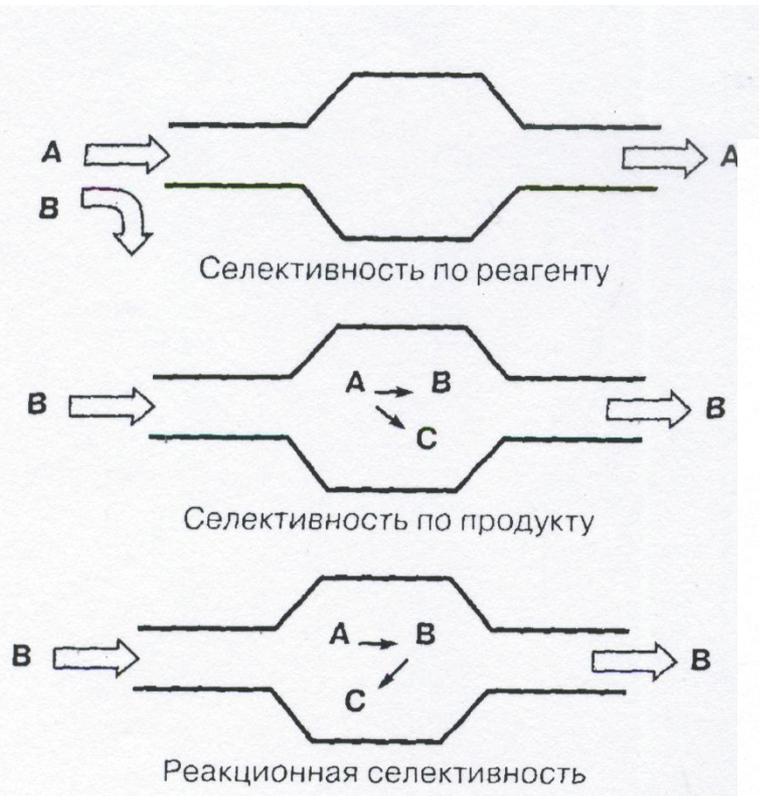
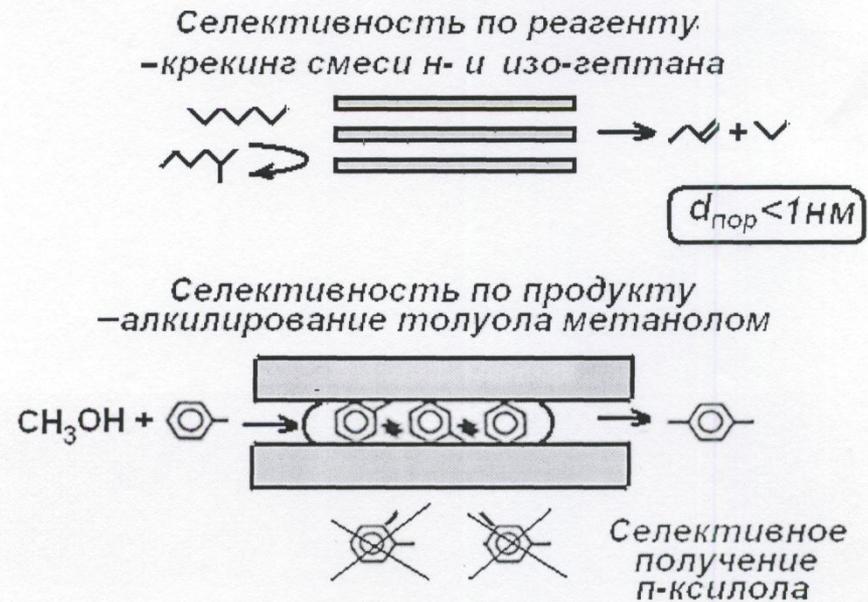


Рис.3.2. Схема, иллюстрирующая молекулярно-селективные свойства узкопористого ($d_{\text{пор}} < 1 \text{ нм}$) катализатора.



Стабильность. Это важнейшее свойство катализатора характеризуется его способностью сохранять первоначальную активность и селективность во времени, т. е. иметь достаточную продолжительность работы с постоянной активностью и общий срок службы. Чем дольше катализатор работает без перезагрузки, тем лучше. Характеристикой стабильности является величина TON.

Дезактивации катализаторов

Главные свойства катализаторов активностью, селективностью, стабильностью действия.

Активность катализатора – это его производительность, характеризующая то, сколько реагента может превратиться на катализаторе в единицу времени. Она определяется как **приращение** скорости реакции (W_k), отнесенная к количеству катализатора, по сравнению со скоростью некаталитической реакции ($W_{нк}$), т.е.: $(W_k / g) - W_{нк} \approx W_k / g$, так как обычно $W_k \ll W_{нк}$, где g – может быть массой катализатора (г), его поверхностью (m^2), поверхностью активного компонента (m^2) или числом активных центров ($Naц$).

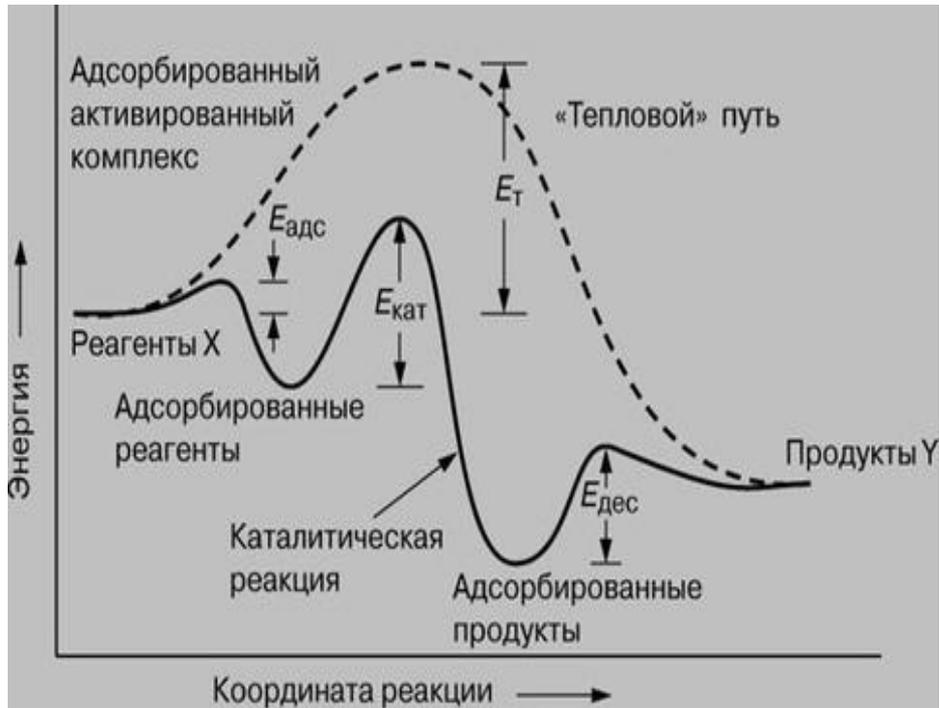
Активность катализатора зависит от количества и природы активных центров ($Naц$), участвующих в каталитическом процессе. Поэтому в идеальном случае, когда все активные центры участвуют в катализе, ее определяют как максимальное количество молекул ($N_{мол}$), прореагировавших на одном активном центре в единицу времени (t): $A_k = N_{мол} / (Naц \cdot t)$ Эту величину называют абсолютной активностью, или **TOF (turnover frequency)** – «частотой оборотов». Размерность TOF – время в «минус первой степени».

Удельная каталитическая активность определяется как скорость реакции на единице площади поверхности катализатора; ее размерность – **[Моль/ m^2 · сек]**.

Особливості гетерогенного каталізу

Види каталізу

Термодинаміка і кінетика каталізу



Розвиток уявлень щодо каталізу .

Основні класи (метали, оксиди прості
та складні, сульфати, сульфіді)
неорганічних сполук гетерогенних
каталізаторів

Основні стадії каталітичного процесу

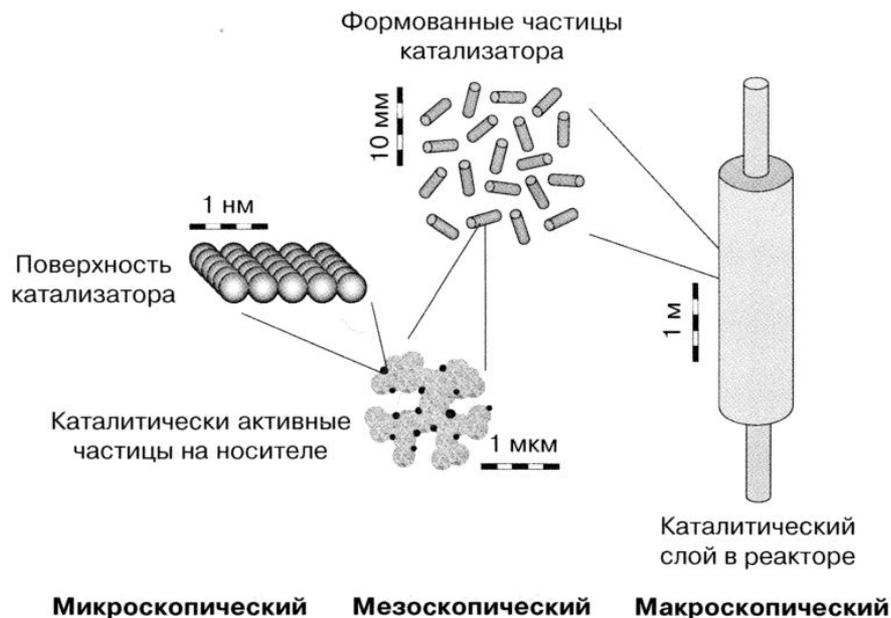


Рис. 1.8. Различные масштабы, отражающие каталитический процесс от субнанометровых размеров атомов и молекул до макроскопических масштабов промышленного реактора

1 – внешняя диффузия молекул реагентов из ядра потока к поверхности каталитизатора через пограничный слой δ ;

2 – внутренняя диффузия молекул в порах каталитизатора;

3 – активированная адсорбция молекул на поверхности каталитизатора с образованием поверхностных непрочных химических соединений – активированных комплексов;

4 – перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов «продукт-каталитизатор» (химическая реакция);

5 – десорбция молекул продуктов с поверхности;

6 – внутренняя диффузия молекул продуктов в порах каталитизатора;

7 – внешняя диффузия молекул продуктов от поверхности каталитизатора в ядро потока через пограничный слой.

Стадии 3, 4, 5 являются химическими, 1, 2, 6, 7 – массообменными (диффузионными).

Властивості каталізаторів

- Катализаторы, используемые в промышленности, должны обладать:
- - постоянной высокой каталитической активностью;
- - селективностью;
- - механической прочностью;
- - термостойкостью;
- - устойчивостью к действию каталитических ядов;
- - большой длительностью работы;
- - легкой регенерируемостью;
- - определенными гидродинамическими характеристиками;
- - незначительной стоимостью.