

Лекція №4

КАТАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ

План лекції

- ◎ Каталізатори окисно-відновних і кислотно-основних реакцій
- ◎ Паралельно-послідовні та ланцюгові реакції на поверхні каталізатора

Каталітичні реакції поділяються
на два великі класи:

- ❑ окисно-відновні (електронні)
- ❑ кислотно-основні (йонні)

До окисно-відновних (електронних)
реакцій відносяться процеси, обумовлені
перенесенням електронів:

- ❖ окиснення
- ❖ відновлення
- ❖ гідрування
- ❖ дегідрування
- ❖ розклад нестійких кисневмісних сполук.

КАТАЛІЗАТОРИ(типовими каталізаторами для них являються метали або напівпровідники, тобто ті речовини в яких є вільні електрони):

□Pt і Pd

□перехідні метали (V,Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та їх сполуки:

▪оксиди (V_2O_5 , MnO_2 , MnO_3 , Cr_2O_3)

▪шпінелі (Fe_3O_4 , $CuCr_2O_4$)

□деякі напівпровідники (Ge, Si, ZnO, ZnS)

До кислотно-основних (йонних) реакцій

відносяться :

- ❑ каталітичний крекінг
- ❑ гідратація
- ❑ дегідратація
- ❑ гідроліз
- ❑ реакції ізомеризації
- ❑ полімеризації
- ❑ конденсації органічних речовин

Каталізатори окисно-відновних і кислотно-основних реакцій

КАТАЛІЗАТОРАМИ цього класу є тверді тіла, які володіють кислотними (синтетичні алюмосилікати, SiO_2 , Al_2O_3 , ThO_2) і основними (MgO , CuO) властивостями.

Часто це йонні кристали або аморфні напівпровідникові речовини.

Гомогенні реакції в органічній хімії за механізмом їх перебігу **поділяються на:**

- гомолітичні
- гетеролітичні

Каталізатори окисно-відновних і кислотно-основних реакцій

У гомогенній реакціях в елементарному акті відбувається розділення електронів двохелектронної пари, утворюючої хімічний зв'язок А:В

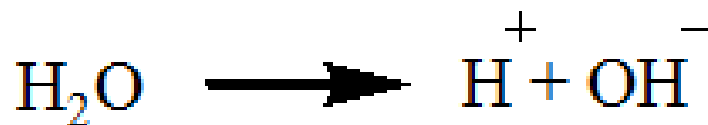
Наприклад, гомолітичний розрив зв'язку в молекулі води приводить до утворення радикалів:



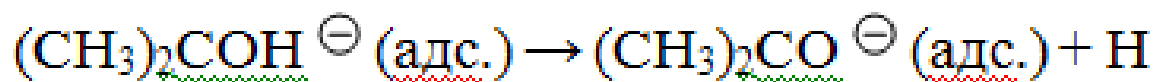
Каталізатори окисно-відновних і кислотно-основних реакцій

У гетерогенних реакціях в елементарному акті утворення і розрив хімічних зв'язків може проходити без розділення пари електронів.

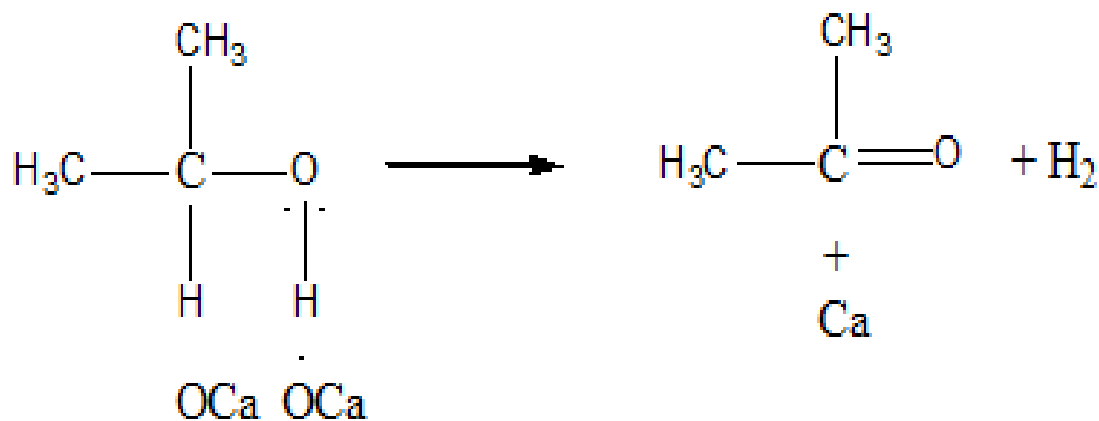
Наприклад, гетеролітичний розрив зв'язку в молекулі води приводить до утворення протону і гідроксил-йону:



Дегідрування ізопропілового спирту (у цій реакції приймають участь електрони і дирки металу або напівпровідника з гетеролітичним розривом):



Дегідрування ізопропілового спирту
(прискорене твердими основами CaO, MgO тощо):



Каталізатори окисно-відновних і кислотно-основних реакцій

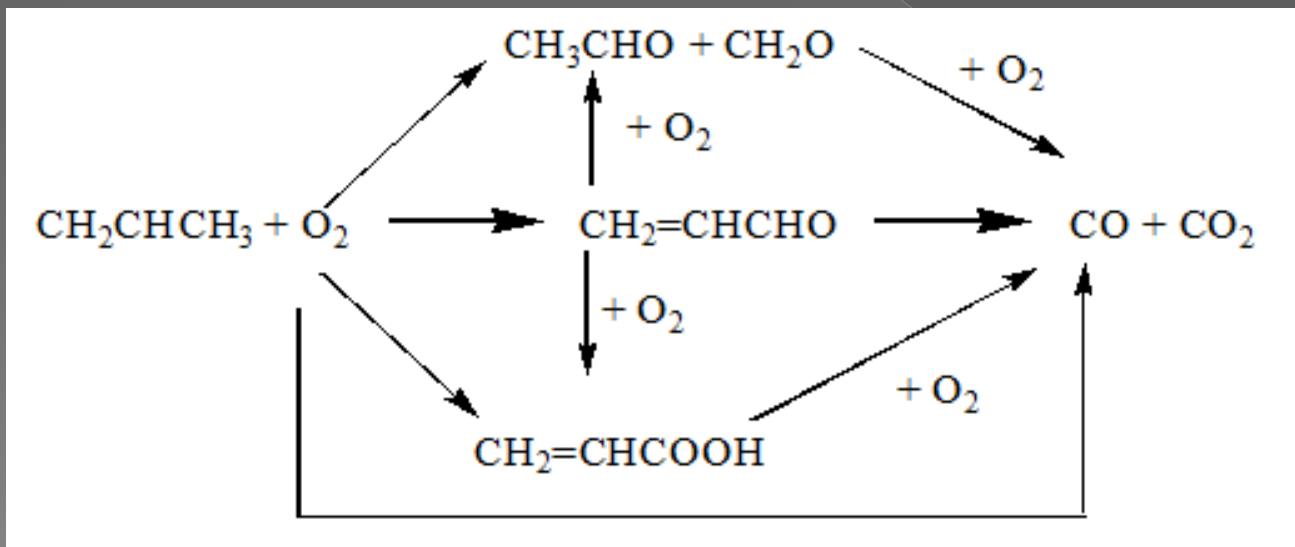
Багато оксидів перехідних металів, такі як NiO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , а також оксиди ZnO , PbO одночасно є напівпровідниками і йонними кристалами.

Їх поверхня виявляє кислотні та основні властивості. Вони можуть прискорювати як кислотно-основні (гетеролітичні) так і окислювально-відновні (гомолітичні) реакції.

Паралельно-послідовні та ланцюгові реакції на поверхні каталізатора

Більшість каталітичних процесів являють собою сукупність паралельних і послідовних реакцій.

Окиснення пропілену:



Паралельно-послідовні та ланцюгові реакції на поверхні каталізатора

Селективність або вибірковість дії каталізатора – це властивість каталізатора прискорювати одну з декількох можливих реакцій.

Мірою селективності є відношення швидкості реакції, що забезпечує утворення цільового продукту, до сумарної швидкості перетворення вихідного реагента

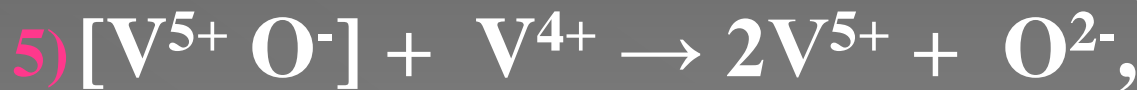
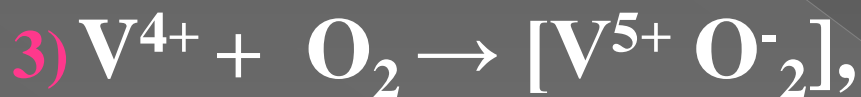
$$v_i / \sum v_i$$

Паралельно-послідовні та ланцюгові реакції на поверхні каталізатора

Ланцюговий процес для реакції $A_2 + B_2 = 2AB$
за участю активних центрів поверхні:



Механізм окиснення CO на розбавленому каталізаторі 1% V_2O_5/SiO_2 пояснюється схемою:



Висновки

1. Типовими каталізаторами окисно-відновних реакцій є метали або напівпровідники. Поширеними каталізаторами цього класу являються Pt, Pd, перехідні метали (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) та їх сполуки: оксиди (V_2O_5 , MnO_2 , MnO_3 , Cr_2O_3), шпінелі (Fe_3O_4 , $CuCr_2O_4$), а також деякі напівпровідники (Ge, Si, ZnO, ZnS).
2. Каталізаторами кислотно-основних реакцій є тверді тіла, які володіють кислотними (синтетичні алюмосилікати, SiO_2 , Al_2O_3 , ThO_2) і основними (MgO , CuO) властивостями.
3. Для кислотних каталізаторів простежується кореляція їх активності з кислотністю катіону, яка може бути виражена його електровід'ємністю або йонним потенціалом.
4. Більшість каталітичних процесів являють собою сукупність паралельних і послідовних реакцій.
5. Ланцюговий перебіг реакцій можливий на слабоактивних каталізаторах – при концентрації активних центрів.

Література

- ◎ Абсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. Киселев В.Ф., Крылов О.В. - М.: Наука, 1978. - 256 с.
- ◎ Комаров В.С. Структура и пористость адсорбентов и катализаторов. - Мн.: Наука и техника, 1988. - 288 с.
- ◎ Стрелко В.В., Зажигалов В. О., Ставицкая С.С. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. - К.: Наукова думка, 2008. - 304с.
- ◎ М. Робертс, Ч. Макки. Химия поверхности раздела металл - газ. - М.: Мир, 1981. - 541с.

Контрольні запитання

- Назвіть основні класи каталітичних реакцій.
- Назвіть поширені каталізатори, що використовуються для прискорення окисно-відновних реакцій.
- Якими властивостями повинні володіти каталізатори, що застосовуються для прискорення кислотно-основних реакцій.
- В чому полягає суть гомолітичних і гетеролітичних гомогенних реакцій?
- Якою мірою характеризують селективність каталізатора?
- Які центри на поверхні каталізатора можуть ініціювати ланцюгову реакцію?
- Чи можливі ланцюгові реакції при окисненні вуглеводнів до CO_2 і H_2O .