

ЛЕКЦІЯ 4

КАТАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ

У даній лекції висвітлюються механізми гетерогенних каталітичних реакцій. Вказується на визначальну роль в цих процесах активних центрів поверхні каталізатора.

План лекції

- 1.** Каталізатори окисно-відновних і кислотно-основних реакцій.
- 2.** Паралельно-послідовні та ланцюгові реакції на поверхні каталізатора.

1. Каталізатори окисно-відновних і кислотно-основних реакцій

Єдиної теорії, яка б передбачила каталітичну дію речовин, не існує. Як і в каталізі, так і в некаталітичних процесах не вдається на основі теорії спрогнозувати реакційну здатність речовин.

На практиці хіміки користуються різними аналогіями, кореляціями каталітичної активності або реакційної здатності з хімічними або фізичними властивостями матеріалів. В каталізі найбільш плідний досвід, враховуючий хімічну відповідність каталітичного процесу з природою каталізатора.

Будова електронних оболонок атомів та йонів, в кінцевому рахунку визначає всі хімічні і фізичні властивості речовин. Тому співставлення каталітичної активності твердих тіл із розміщенням в періодичній системі елементів, що їх утворюють, дозволило виявити ряд закономірностей підбору каталізаторів.

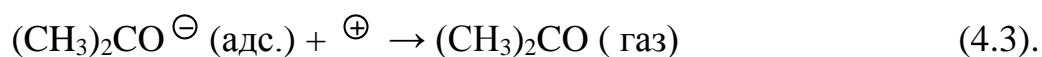
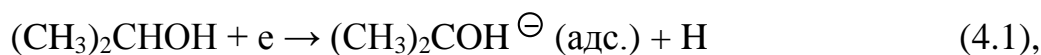
Каталітичні реакції ділять на два великі класи: окисно-відновні (електронні) і кислотно-основні (йонні). До першого класу відносяться процеси, обумовлені перенесенням електронів: окиснення, відновлення, гідрування, дегідрування, розклад нестійких кисневмісних сполук. Типовими каталізаторами для них являються метали або напівпровідники, тобто ті речовини в яких є вільні електрони (або дирки). 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). До процесів другого класу відносяться кислотно-основні реакції: каталітичний крекінг, гідратація, дегідратація, гідроліз, реакції ізомеризації, полімеризації, конденсації органічних речовин. 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.

Цій класифікації відповідає розподіл гомогенних реакцій в органічній хімії за механізмом їх перебігу на гомолітичні і гетеролітичні. У перших з них в елементарному акті відбувається розділення електронів двохелектронної

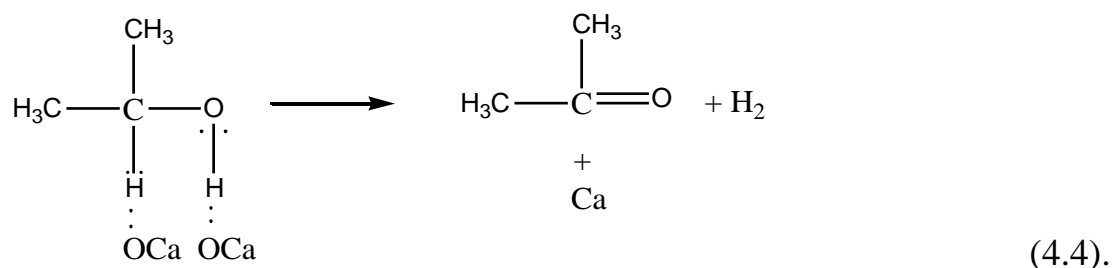
пари, утворюючої хімічний зв'язок А:В, а в другому утворення і розрив хімічних зв'язків в елементарному акті може проходити без розділення пари електронів.

Для прикладу, гомолітичний розрив зв'язку в молекулі води приводить до утворення радикалів: $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \dot{\text{H}} + \dot{\text{OH}}$, а гетеролітичний – до утворення протону і гідроксил-йону: $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Метали і напівпровідники можуть поставляти електрони, необхідні для гомолітичного розриву зв'язку або перебігу реакції за окисно-відновним механізмом.

Тверді тіла, атоми на поверхні яких можуть бути донорами (основи) або акцепторами (кислоти) електронної пари, взаємодіють із реагентами за гетеролітичним механізмом і прискорюють кислотно-основні реакції. В реальності за різних умов і на різних катализаторах реакції можуть проходити по окислювально-відновному (гомолітичному) і кислотно-основному (гетеролітичному) механізму. Наприклад, дегідрування ізопропілового спирту каталізується металами і напівпровідниками. У цій реакції приймають участь електрони і дирки металу або напівпровідника з гетеролітичним розривом:



За інших умов дегідрування спирту прискорюється твердими основами СаО, MgO тощо. На їх поверхні відрив Гідрогену від молекули спирту може здійснюватися гетеролітичним шляхом без участі вільних електронів або дирок катализатора:



Реакції окиснення органічних сполук прискорюються металами і напівпровідниками. Однак відомо, що неповне окиснення олефінів у кислоти

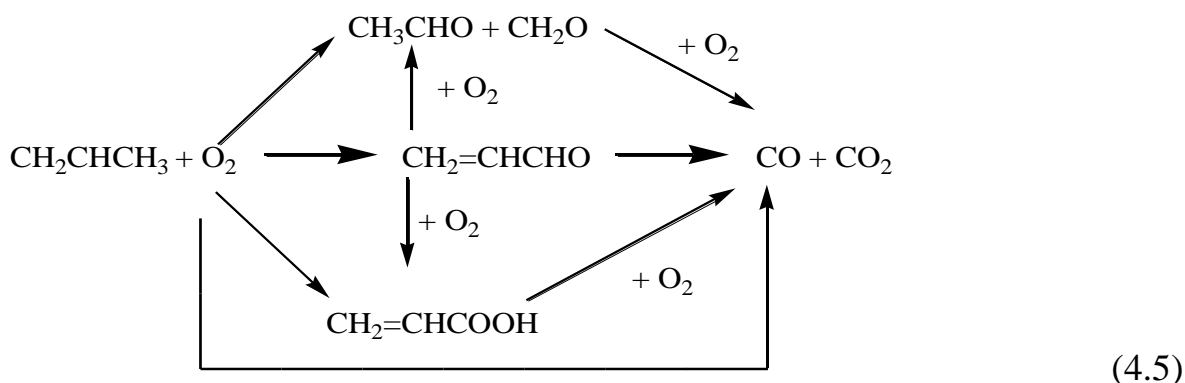
інколи каналізують речовини, які є не тільки електронними провідниками, але й володіють кислотними або аморфними властивостями, наприклад оксиди V_2O_5 і MnO_3 . Продукти реакції не утворюють міцних зв'язків із поверхнею каталізатора і легко десорбуються. На оксидах основного типу FeO , CdO продукти реакції (кислоти) утворюють міцні солевидні сполуки, які потім доокиснюються до CO_2 .

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.

Отже, відмінність у каталітичних властивостях металів і металооксидних напівпровідників обумовлена тим, що в металах більш висока концентрація вільних електронів, які можуть приймати участь в окисно-відновлювальному каталізі, ніж в оксидах металів, а з іншої сторони вибіркова дія оксидних матеріалів відрізняється за цим показником від металів завдяки їх здатності змінювати швидкість гомолітичних і гетеролітичних реакцій. В простих реакціях окисно-відновного типу метали більш активні ніж оксиди металів. Більш універсальною каталітичною дією володіють метали VIII групи, особливо Pt і Pd , які прискорюють різні реакції окиснення, гідрування, дегідрування або інші при низьких температурах. Відмінність, наприклад, оксидів перехідних металів в тому, що вони більш селективні, однак менш активні. Для кислотних каталізаторів простежується кореляція їх активності з кислотністю катіону (кислотність за Люїсом), яка може бути виражена його електровід'ємністю, відношенням його заряду до радіусу або потенціалом йонізації. Основність оксидного матеріалу характеризується малою величиною електровід'ємності катіону, малим йонним потенціалом. Кислотність оксидів металів може бути зумовлена наявністю на поверхні рухливих протонів H^+ , а основність – наявністю гідроксильних груп.

2. Паралельно-послідовні та ланцюгові реакції на поверхні каталізатора

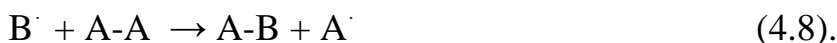
Більшість каталітичних процесів являють собою сукупність великої кількості паралельних і послідовних реакцій. Наприклад, на молібдатах Бісмуту або Кобальту окиснення пропілену приводить до утворення ацетальдегіду CH_3CHO , формальдегіду CH_2O , акролеїну $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, акрилової кислоти $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ і продуктів глибокого окиснення CO і CO_2 , причому ці продукти можуть утворюватися паралельним або послідовним шляхом:



Різні каталізатори можуть прискорювати процес за різними маршрутами. На каталізаторі $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ утворюється більше акролеїну, прості оксиди перехідних металів прискорюють процес безпосередньо в напрямку продуктів глибокого окиснення.

Із різних можливих реакцій каталізатор не обов'язково прискорює термодинамічно найбільш вигідну реакцію, тобто ту для якої зміна вільної енергії максимальна. Цю властивість каталізатора – прискорювати одну з декількох можливих реакцій називають селективністю або вибірковістю дії каталізатора. Мірою селективності є відношення швидкості реакції, що забезпечує утворення цільового продукту, до сумарної швидкості перетворення вихідного реагента $v_i/\Sigma v_i$. Для досягнення мети селективність каталізатора є більш важливим показником ніж його каталітична активність.

Ізольовані активні центри поверхні, що мають характер “розірваної вільної валентності”, можуть ініціювати поверхневу ланцюгову реакцію. Для реакції $\text{A}_2 + \text{B}_2 = 2\text{AB}$ ланцюговий процес за участю активних центрів поверхні можна зобразити схемою:



Рогінський перший вказав на можливість ланцюгових механізмів у каталізі ще в 1930-х роках. Розглядаючи механізм окиснення CO на MnO₂, він припускав, що ланцюговий перебіг реакції можливий на слабоактивних каталізаторах при малій концентрації активних центрів. Високоселективні зразки MnO₂ ведуть реакцію по звичайному окисно-відновному механізму, за яким акт окиснення на одному центрі поверхні змінюється актом відновлення на іншому.

Припущення про поширеність ланцюгових реакцій в гетерогенному каталізі не підтвердилось в подальших дослідженнях. Однак був отриманий ряд доказів можливості ланцюгових механізмів в окремих випадках. Зокрема механізм окиснення CO на розбавленому каталізаторі 1% V₂O₅/SiO₂ пояснюється схемою:

- 1) $O^{2-} + CO \rightarrow CO_2 + 2e$,
- 2) $2V^{5+} + 2e \rightarrow 2V^{4+}$,
- 3) $V^{4+} + O_2 \rightarrow [V^{5+} O_2^-]$,
- 4) $[V^{5+} O_2^-] + V^{4+} \rightarrow 2[V^{5+} O^-]$,
- 5) $[V^{5+} O^-] + V^{4+} \rightarrow 2V^{5+} + O^{2-}$,
- 6) $[V^{5+} O_2^-] + CO \rightarrow V^{5+} O^- + CO_2$,
- 7) $[V^{5+} O^-] + CO \rightarrow V^{4+} + CO_2$.

Якщо швидкості реакцій 6 і 7 більші за швидкість реакції 4 і 5, то стає можливим циклічне повторення стадій 3,4, 6 і 7, аналогічно ланцюговій реакції. На один акт окиснення йону V⁴⁺ в розбавленому каталізаторі припадає декілька сот елементарних реакцій адсорбованого кисню з молекулами CO.

Ланцюгові реакції також можливі при глибокому окисненні вуглеводнів до CO₂ і H₂O. Ці реакції на поверхні каталізатора являються прикладом більш загального явища – використання енергії адсорбції або енергії каталітичного акту для прискорення власне самої некаталітичної реакції.

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

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

Контрольні запитання

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