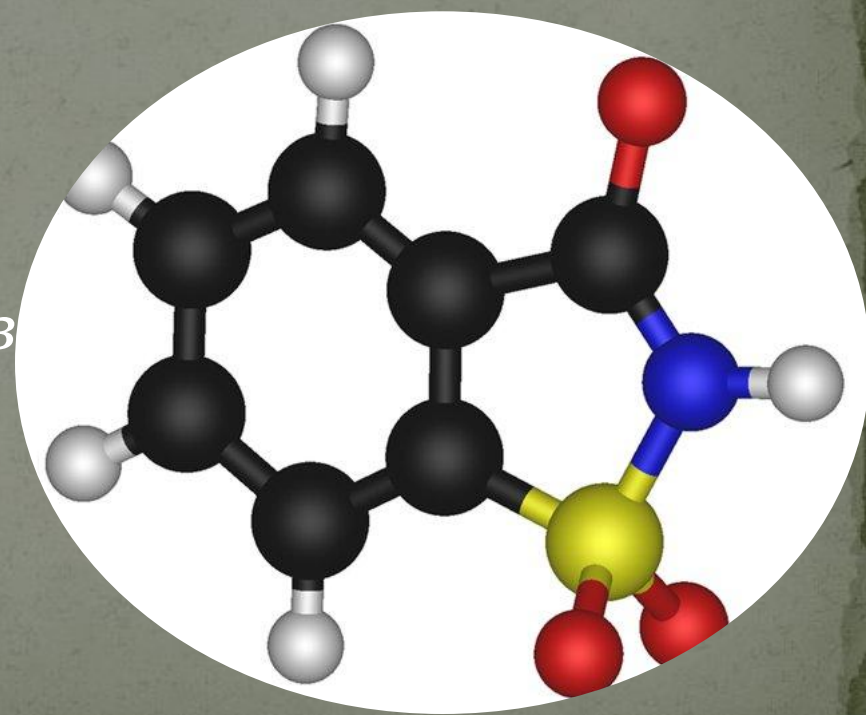


КАТАЛИЗ



Оглавление

- *Введение*
- *О деятеле химии о катализе Борескове*
- *Немного о промышленном катализе*
- *Роль катализа в экологии*
- *Гомогенный катализ*
- *Гетерогенный катализ*
- *Ферментативный катализ*



Введение

КАТАЛИЗ - процесс, заключающийся в изменении скорости химических реакций в присутствии веществ, называемых катализаторами.

Катализаторы - вещества, изменяющие скорость химической реакции, которые могут участвовать в реакции, входить в состав промежуточных продуктов, но не входят в состав конечных продуктов реакции и после окончания реакции остаются неизменными.

Каталитические реакции - реакции, протекающие в присутствии катализаторов.

Положительным называют катализ, при котором скорость реакции возрастает, отрицательным (ингибированием) - при котором она убывает. Примером положительного катализа может служить процесс окисления аммиака на платине при получении азотной кислоты. Примером отрицательного - снижение скорости коррозии при введении в жидкость, в которой эксплуатируется металл, нитрита натрия, хромата и дихромата калия.

Катализаторы, замедляющие химическую реакцию, называются **ингибиторами**.

$$A + K = [AK]$$
$$[AK] + B = AB + K$$
$$A + B \rightarrow AB$$

A, B - исходные вещества
K - катализатор
[AK] - активированный комплекс
AB - продукт реакции

Катализатор

- Снижает энергию активации
- Не влияет на состояние равновесия
- Остается неизменным

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{NO} 2SO_3$$

$$O_2 + 2NO \rightarrow 2NO_2$$

A + K → [AK]

$$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$

B + [AK] → AB + K

Энергетическая схема реакции

Высказывание о катализе Борескова

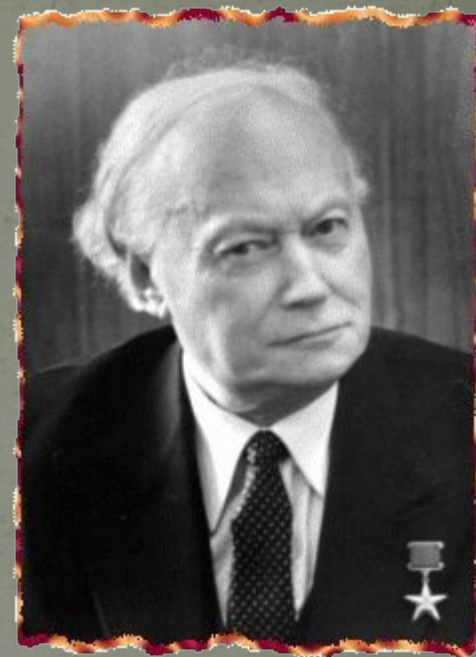
Г. К. Боресков (1968):

«Когда-то катализ рассматривался как особое, немного таинственное явление, со специфическими законами, раскрытие которых должно было сразу в общей форме решить задачу подбора. Сейчас мы знаем, что это не так. Катализ по своей сущности - химическое явление. Изменение скорости реакции при каталитическом воздействии обусловлено промежуточным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором».

Современные наши знания лучше всего отражены как раз в этом высказывании.

Здесь, однако, возникает вопрос, а не может ли катализатор, поскольку он сам химически участвует в реакции, создать новое равновесное состояние? Если бы это было так, то идея о химическом участии катализатора немедленно вступала бы в противоречие с законом сохранения энергии. Чтобы избежать этого, ученые были вынуждены принять, а затем и экспериментально доказать, что катализатор ускоряет реакцию не только в прямом, но и в обратном направлениях. Те же соединения, которые изменяют и скорость и равновесие реакции, в строгом смысле этого слова не являются катализаторами.

Нам остается добавить, что обычно в присутствии катализатора имеет место ускорение химических реакций, и это явление называют «положительным» катализом в отличие от «отрицательного», при котором введение катализатора в реакционную систему вызывает снижение скорости. Строго говоря, катализ всегда повышает скорость реакции, но иногда ускорение одной из стадий (например, появление нового пути обрыва цепей) приводит к наблюдаемому торможению химической реакции.



Немного о промышленном катализе

Важным компонентом промышленных катализаторов являются **промоторы** - вещества, добавление которых к катализатору в малых количествах (проценты или доли процента) увеличивает его активность, селективность или устойчивость. Если промотор добавляется к катализатору в больших количествах или сам по себе каталитически активен, катализатор называется смешенным. Вещества, воздействие которых на катализатор приводит к снижению его активности или полному прекращению каталитического действия, называется **ядами каталитическими**. Встречаются случаи, когда одна и та же добавка к катализатору является при одних концентрациях промотором, а при других - ядом. В гетерогенном катализе (см. ниже) широко применяют носители вещества, сами по себе каталитически не активные, или мало активные.

«География» катализа необычайно широка и разнообразна - от многотоннажного производства органических веществ до управления жизненно важными биохимическими процессами в живой клетке (а, возможно, также и до «управляемого» ядерного синтеза) - и охватывает поле деятельности исследователей многих профилей и направлений. Разумеется, мы не ставим задачей перечислять все основные области использования катализа и приведем лишь некоторые примеры из области химической промышленности.

Роль катализа в экологии

Огромную роль призван сыграть катализ в решении актуальнейшей проблемы - охраны окружающей среды. По словам Кусто, земной шар напоминает «одиноко несущийся в космическом пространстве автомобиль без выхлопной трубы». Действительно, нам некуда сбрасывать отходы, кроме как в ту же среду, в которой мы живем. Это довольно грустная тема, но о ней стоит говорить, так как человек уже начинает ощущать отрицательные стороны своей бурной и во многом бесконтрольной деятельности. Химики - катализаторы настойчиво работают над этой проблемой и уже добились некоторых результатов. Разработаны специальные устройства для дожигания выхлопных газов автомобилей, работающие на основе каталитического окисления вредных компонентов газов. Подобраны катализаторы и условия для обезвреживания отходящих газов химических производств. Каталитические фильтры конструируются в виде патронов, заполненных металлической сеткой или керамическими материалами с нанесенными на них каталитическими агентами; работают эти фильтры при 250-350° С.

Я привел температуру и давление, при которых ведут катализ реакций в промышленных условиях, отчасти для того, чтобы сравнить их с условиями подобных химических реакций, протекающих в организмах растительного и животного мира. Последние имеют гораздо большую скорость при обычных температуре и давлении. Достигается это с помощью биологических катализаторов - продуктов длительной, неизбежно сопровождающейся миллионами ошибок и тупиков, эволюции жизни на Земле. Вероятно, мы не скоро узнаем извилистый путь, по которому шла природа в поисках эффективных органических конструкций с их фантастической способностью ускорять в мягких условиях процессы в живых организмах.

Гомогенный катализ

Среди многочисленных каталитических реакций особое место занимает катализ в цепных реакциях.

«Цепными реакциями, как известно, называются такие химические и физические процессы, в которых образование в веществе или в смеси веществ некоторых активных частиц (активных центров) приводит к тому, что каждая из активных частиц вызывает целый ряд (цепь) последовательных превращений вещества» (Эмануэль, 1957).

Такой механизм развития процесса возможен благодаря тому, что активная частица взаимодействует с веществом, образуя не только продукты реакции, но и новую активную частицу (одну, две или более), способную к новой реакции превращения вещества, и т. д. Возникающая при этом цепь превращений вещества продолжается до тех пор, пока активная частица не исчезает из системы (происходит «гибель» активной частицы и обрыв цепи). Наиболее трудная стадия при этом - зарождение активных частиц (например, свободных радикалов), после же зарождения цепь превращений осуществляется легко.

Цепные реакции широко распространены в природе. Полимеризация, хлорирование, окисление и многие другие химические процессы идут по цепному, а точнее - по радикально-цепному (с участием радикалов) механизму.

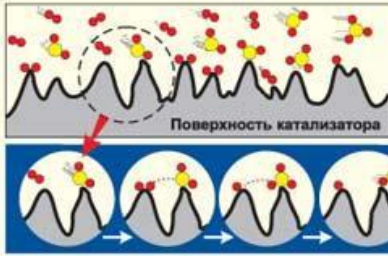
Гетерогенный катализ

К сожалению, до сих пор, несмотря на достаточно большое число теорий и гипотез в области катализа, многие основополагающие открытия были сделаны случайно или в результате простого эмпирического подхода. Как известно, случайно был найден ртутный катализатор сульфирования ароматических углеводородов М. А. Ильинским, который нечаянно разбил ртутный термометр: ртуть попала в реактор, и реакция пошла. Аналогичным образом были обнаружены теперь всем хорошо известные, а в свое время открывшие новую эру в процессе полимеризации катализаторы стереоспецифической полимеризации Циглера.

Естественно, что такой путь развития учения о катализе не соответствует современному уровню науки, и именно этим объясняется повышенный интерес к изучению элементарных стадий процессов в гетерогенно-каталитических реакциях. Эти исследования - прелюдия для создания строго научных основ подбора высокоэффективных катализаторов.

11 ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ
ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

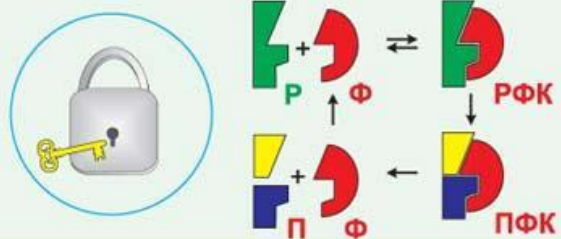
МОДЕЛЬНАЯ СХЕМА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА СЕРЫ (VI)



$$\text{SO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{SO}_3 + 2\text{VO}_2$$
$$2\text{VO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_5$$


- – атом кислорода
- – атом серы
- – оксид серы (IV)
- – оксид серы (VI)

МОДЕЛЬНАЯ СХЕМА ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА “КЛЮЧ – ЗАМОК”




P – реагент
Ф – фермент-катализатор
РФК – реагент-фермент-комплекс
ПФК – продукт-фермент-комплекс
П – продукт реакции

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОНВЕРТОР ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЯ



Выхлопные газы [+ O₂]
CO₂, H₂O, N₂
Ячейки конвертора

ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ОТРАВЛЕНИИ



Регенерация
К
Отравление

Ферментативный катализ

Ферментативный катализ неразрывно связан с жизнедеятельностью организмов растительного и животного мира. Многие жизненно важные химические реакции, протекающие в клетке (что-то около десяти тысяч), управляются особыми органическими катализаторами, именуемыми ферментами или энзимами. Термину «особый» не следует уделять пристального внимания, так как уже известно, из чего построены эти ферменты. Природа избрала для этого один единственный строительный материал - аминокислоты и соединила их в полипептидные цепи различной длины и в разной последовательности.

Строгая избирательность и высокая скорость - два основных признака ферментативного катализа, отличающие его от лабораторного и производственного катализа. Ни один из созданных руками человека катализаторов (за исключением, пожалуй, 2-оксипиридина) не может сравниться с ферментами по силе и избирательности воздействия на органические молекулы.

Активность фермента, как и любого другого катализатора, тоже зависит от температуры: с повышением температуры возрастает и скорость ферментативной реакции. При этом обращает на себя внимание резкое снижение энергии активации E по сравнению с некаталитической реакцией. Правда, это происходит не всегда. Известно много случаев, когда скорость возрастает благодаря увеличению независимого от температуры предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

Б. Ферментативная реакция

- 1 Сближение и ориентация субстратов
- 2 Исключение воды
- 3 Стабилизация переходного состояния
- 4 Перенос группы

