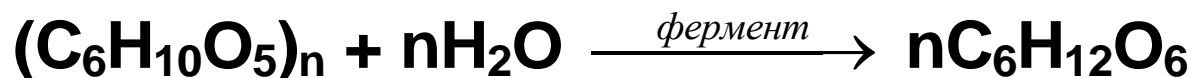
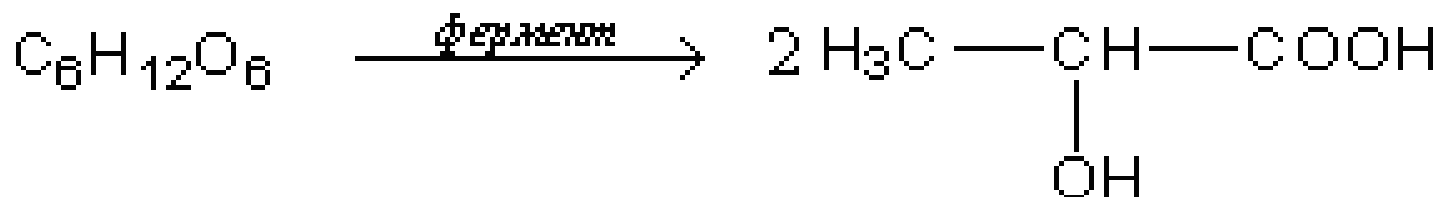
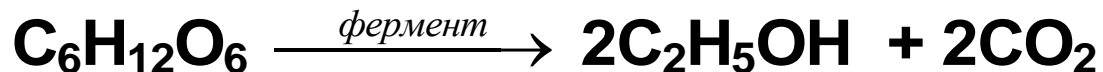


# Теории катализа



# Первые представления о катализе



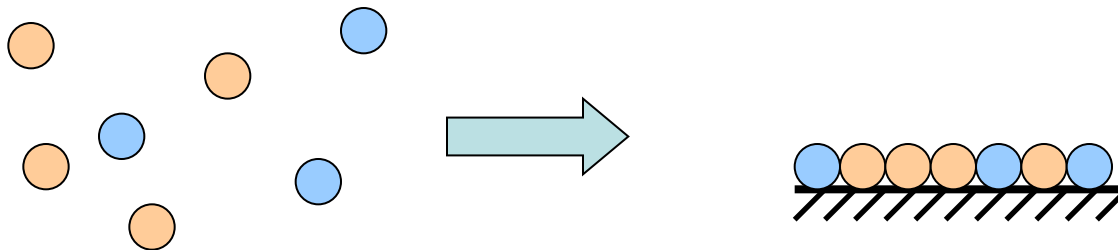
- 1806: окисление  $\text{SO}_2$  ускоряется  $\text{NO}_2$
- 1811: гидролиз крахмала ускоряется кислотами (Константин Сигизмундович Кирхгоф)
- 1817: окисление  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  на Pt проволоке идет без нагревания (Гэмфри Дэви)
- 1821: огниво Деберейнера: 1-й патент!

# Физическое влияние катализатора

- 1835: Йенс Берцелиус

**Катализатор** – постороннее вещество, своим присутствием вызывающее или ускоряющее реакцию, но при этом не изменяющееся.

«Сгущение» реагентов на поверхности и в порах катализатора



- 1831: Генрих Иванович Гесс «О свойстве весьма мелко раздробленной платины способствовать соединению кислорода с водородом и о плотности платины»

# Химическая природа катализа

- 1885-1886: Дмитрий Иванович Менделеев

$A+B \rightarrow C$  (обычная реакция)

$A+K \rightarrow C+K$  (катализ)

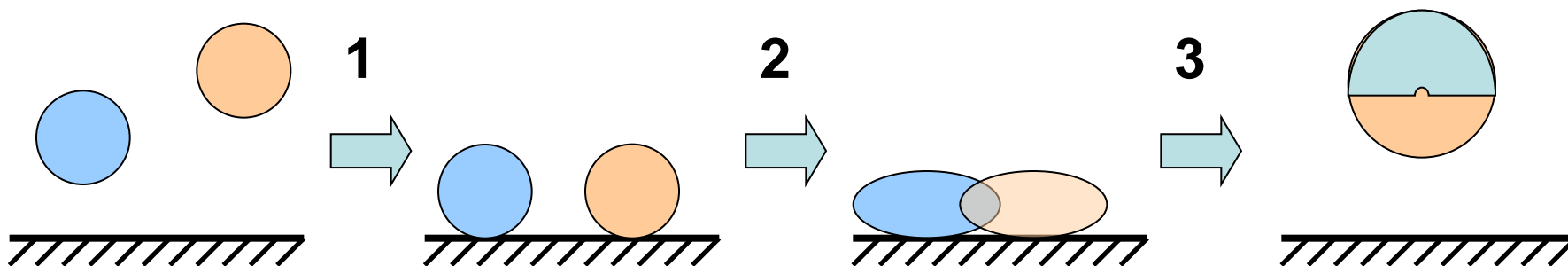
$A+B+K \rightarrow C+K$  (катализ)

Стадии катализа:

1) Адсорбция или касание

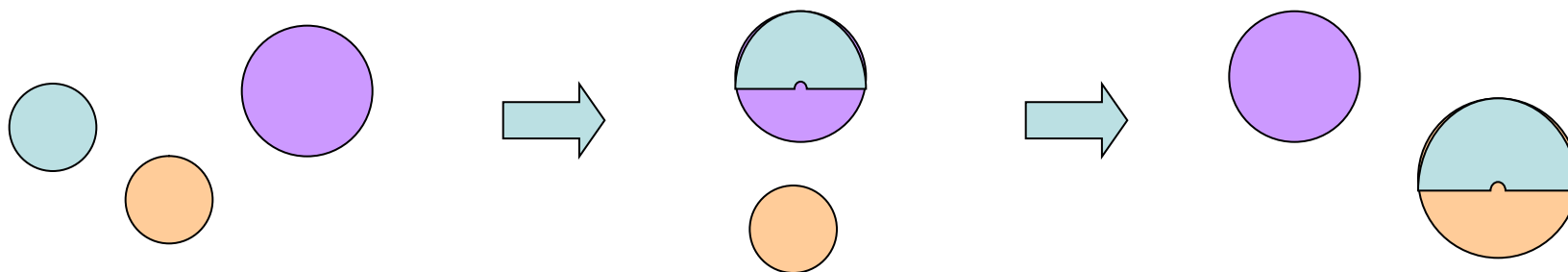
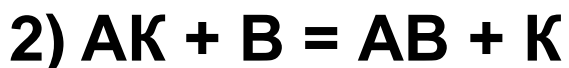
2) Деформация вещества

3) Реакция под воздействием напряжения



# Катализ с образованием промежуточного соединения

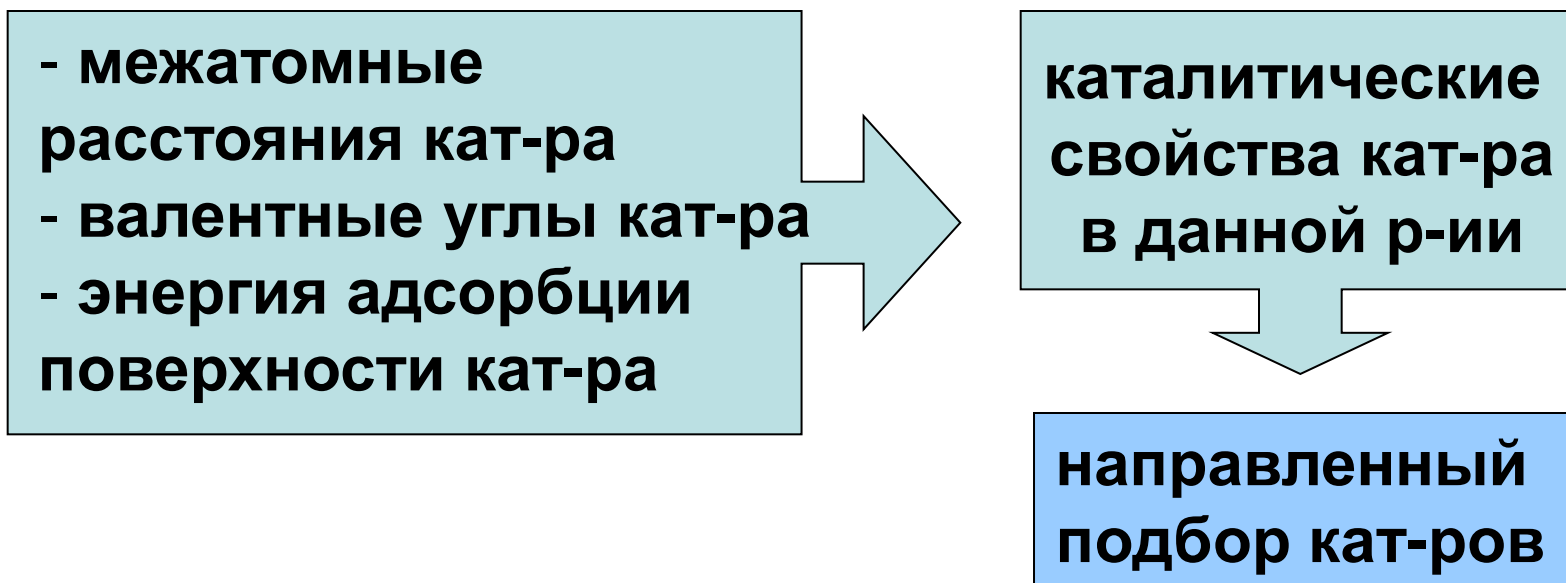
- Начало XX в.: Поль Сабатье и Владимир Николаевич Ипатьев



# Мультиплетная теория катализа



- 1929: Алексей Александрович Баландин

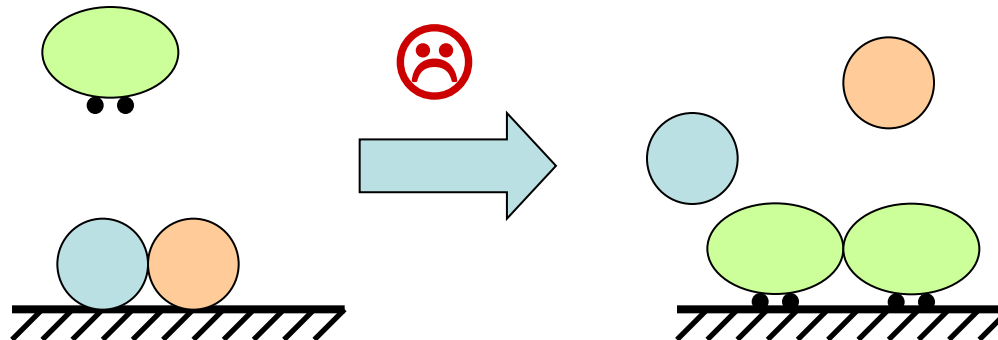


- Геометрическое соответствие кат-ра и р-ии
- Энергетическое соответствие кат-ра и р-ии



# Промоторы и яды

- **Промоторы** – добавки, улучшающие каталитические свойства кат-ра
- **Каталитические яды** – добавки, ухудшающие каталитические свойства кат-ра
- **Отравление катализатора** – ухудшение каталитических свойств



# Теория активных центров катализа

- 1925: Хью Скотт Тейлор  
**Активные центры** – участки поверхности кат-ра, задействованные в катализе

## Природа активных центров:

Абрам Федорович Иоффе: трещины, «ямки»

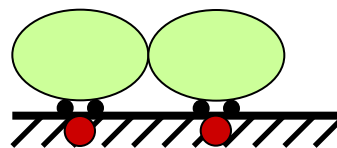
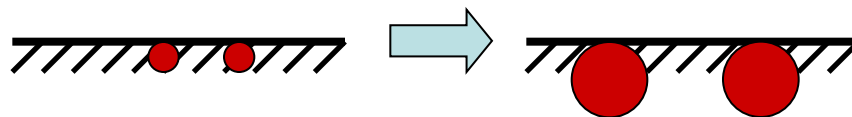
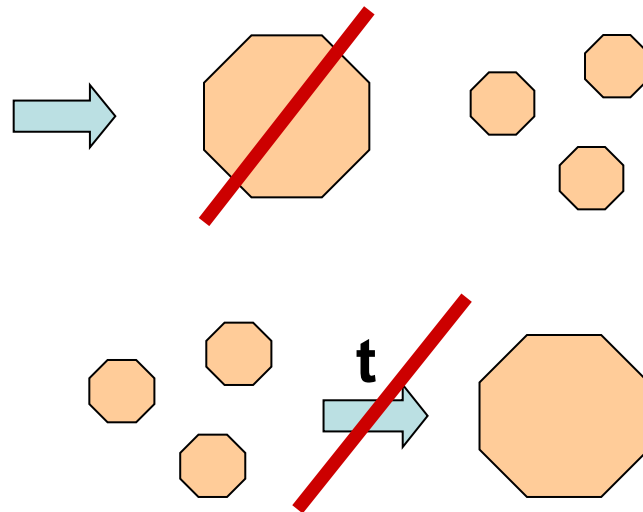
Николай Иванович Кобозев: микроучастки аморфной фазы, ансамбли из нескольких атомов

Алексей Александрович Баландин: ребра кристаллов, дефекты решетки, ансамбли атомов – для разных реакций разные

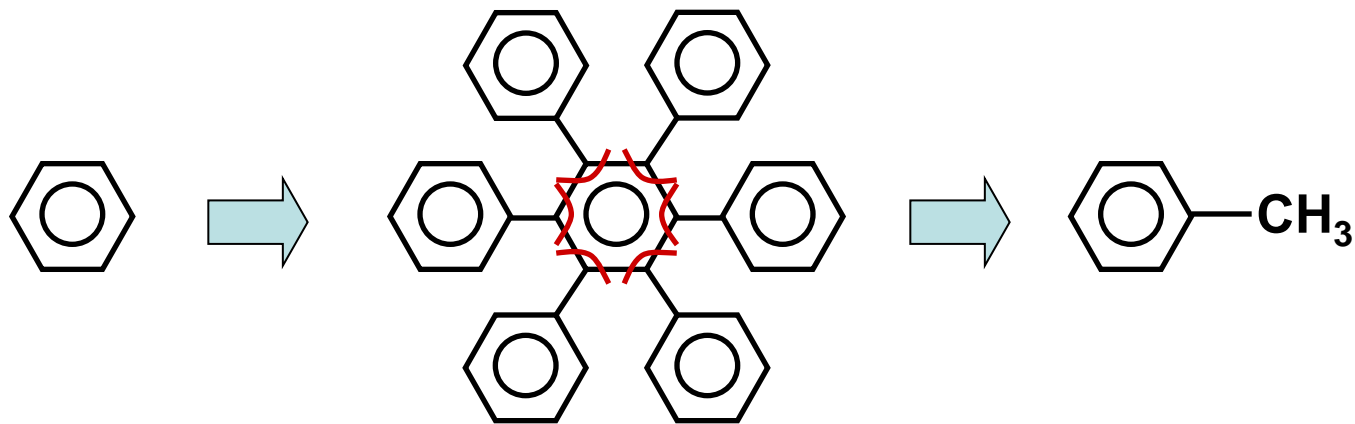
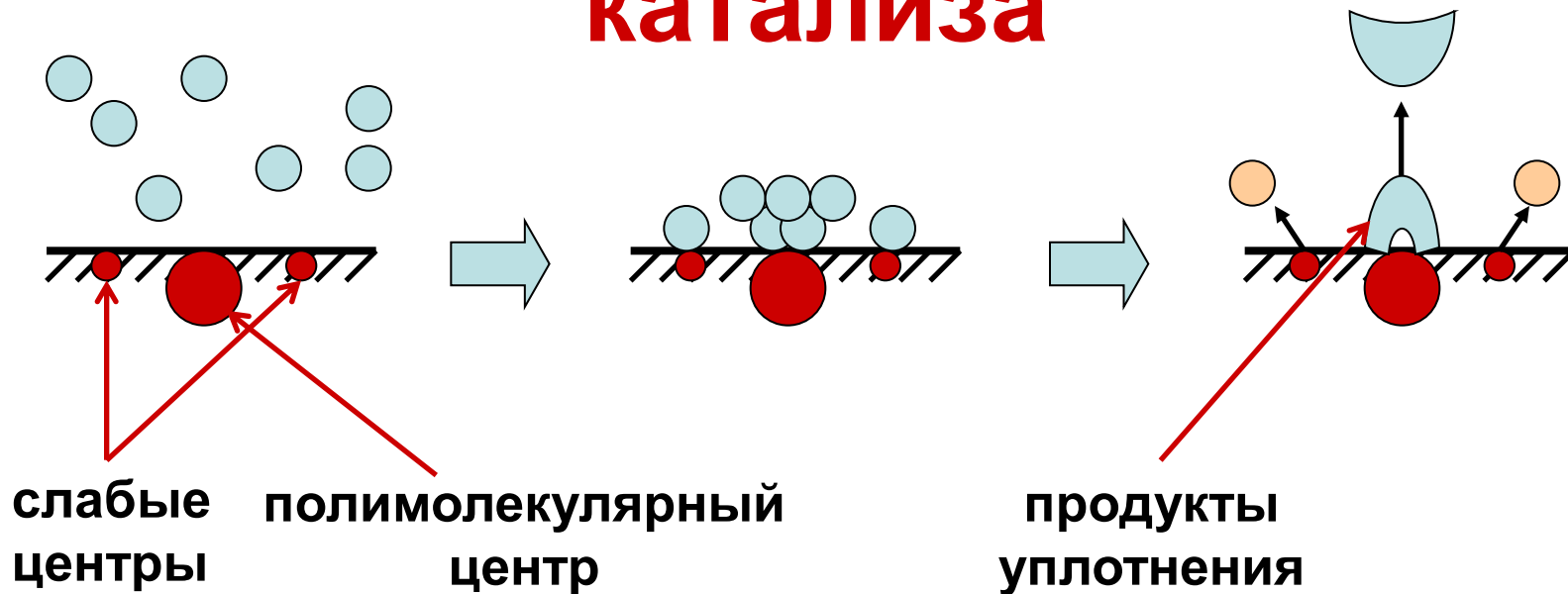


# Механизм действия добавок

- Увеличение удельной поверхности (препятствование кристаллизации)
- Стабилизация поверхности (препятствование спеканию)
- Изменение числа активных центров
- Изменение энергии адсорбции активных центров
- Блокада активных центров



# Полимолекулярные центры катализа



ПМ комплекс на активном центре с участием продуктов уплотнения

# Необычные явления в катализе

- **Синергизм** каталитического действия (неаддитивность)

$$2 + 2 \neq 4$$

- **Синхронизация** процессов – проведение нескольких стадий в одну при определенном расположении реагентов

минус n стадий → ускорение на порядки

- **Сопряжение** процессов – проведение одного процесса за счет энергии другого, имеющего общее переходное состояние с 1-м.

- **Нестационарность** – колебания каталитических параметров в зависимости от времени

# Системный подход в катализе

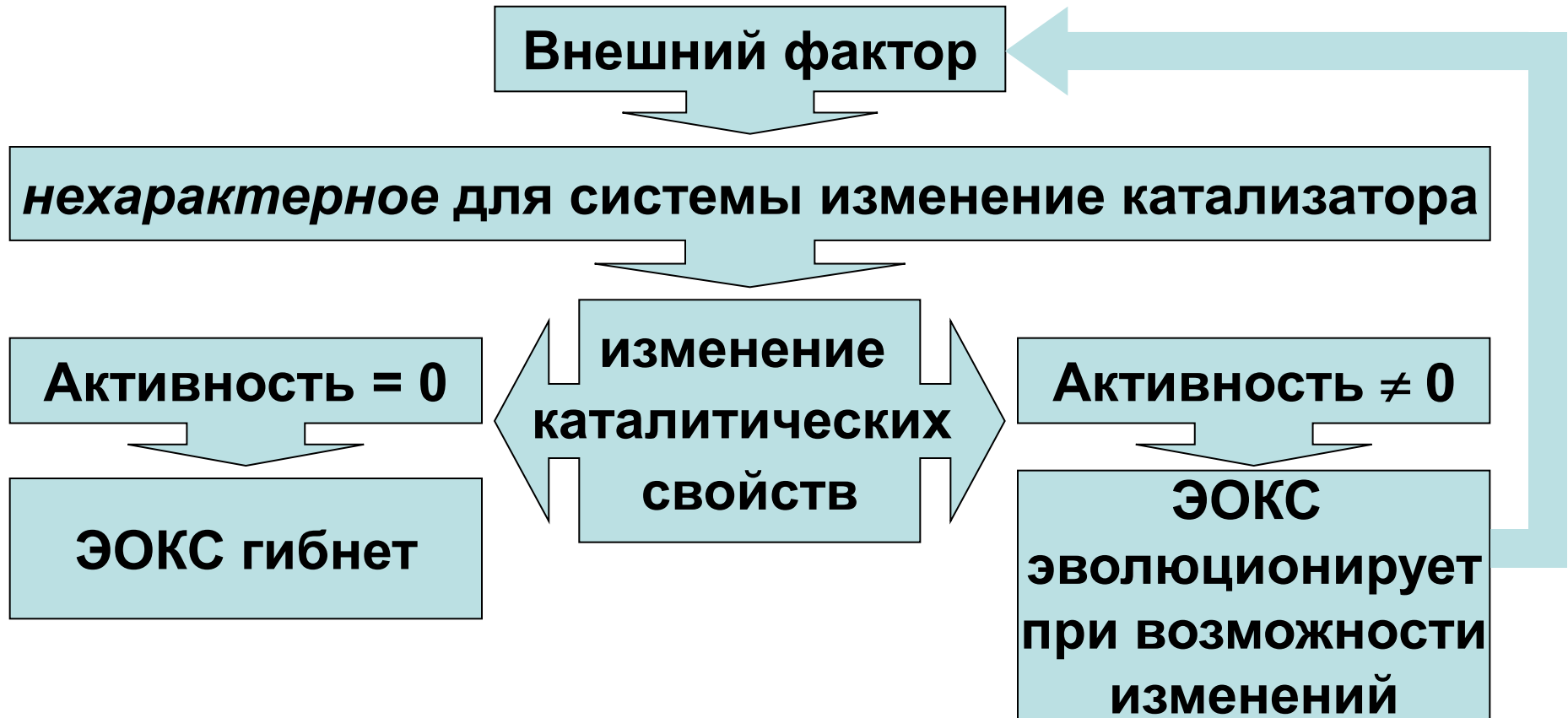
- Реагенты
- Продукты
- Катализатор и все его свойства (природа, площадь поверхности, состояние поверхности...)
- Промоторы
- Растворители
- Элементарные стадии реакции
- Механизмы перераспределения связей и атомов
- Поступление реагентов
- Отвод продуктов

**Возможность химического превращения катализатора за счет сопряженных процессов!**

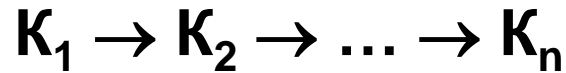
# Теория саморазвития элементарных открытых каталитических систем



- Александр Прокофьевич Руденко (1925-2004)



# Эволюция ЭОКС





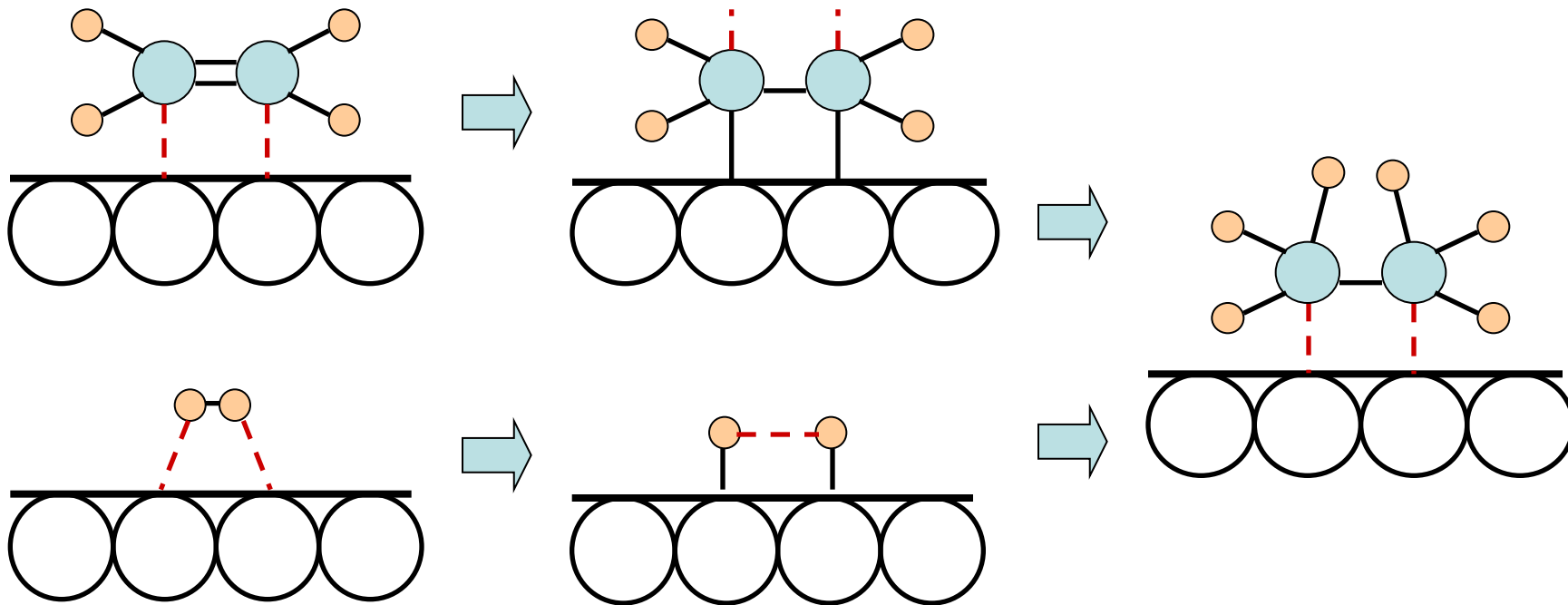
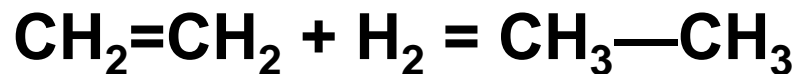
ANNE GEDDES®

[www.annegeddes.com](http://www.annegeddes.com)

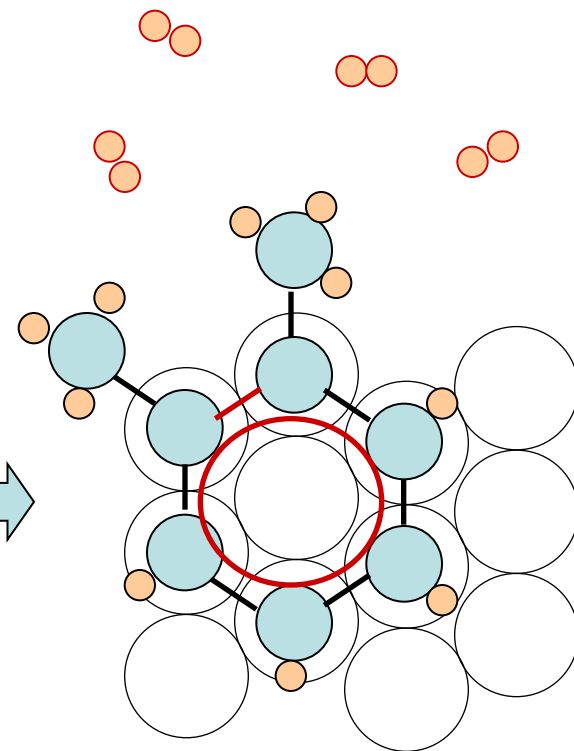
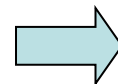
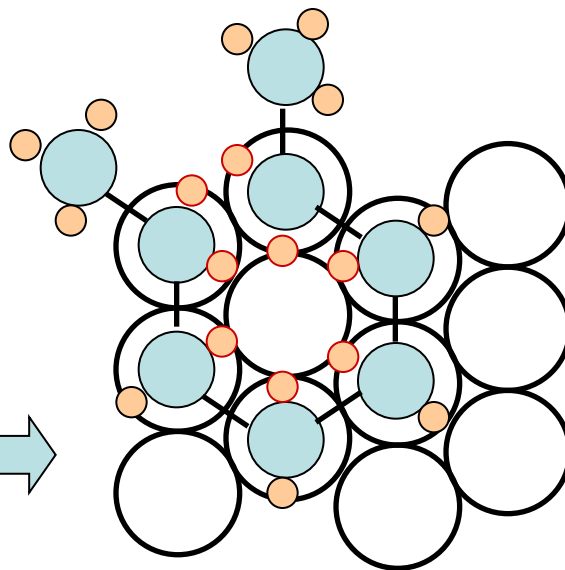
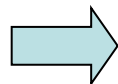
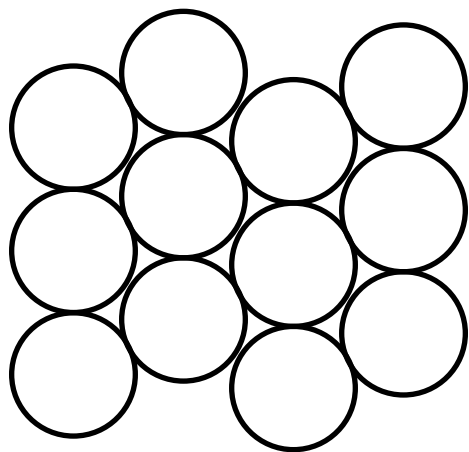
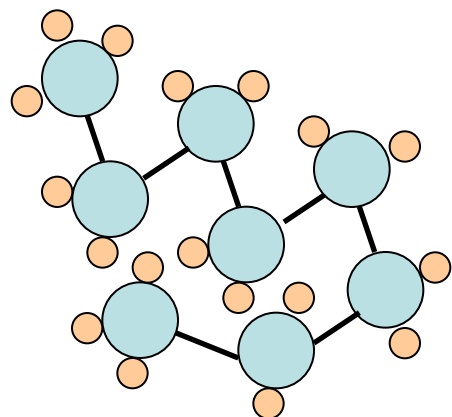
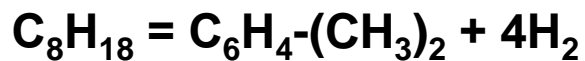




# Геометрическое соответствие (дублет)

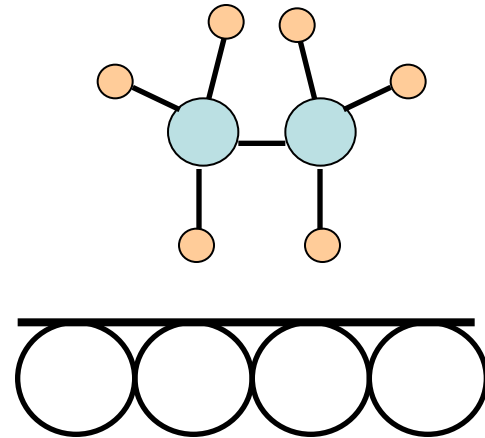
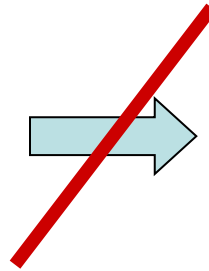
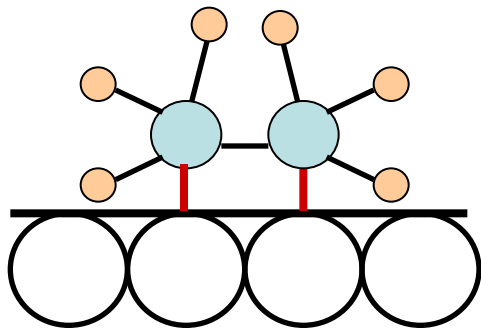
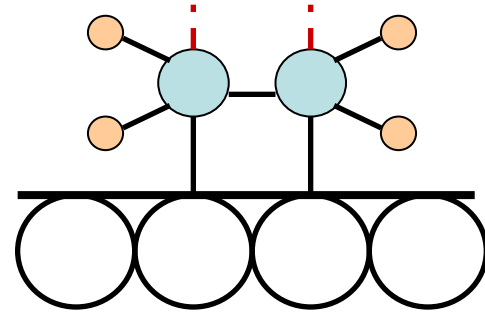
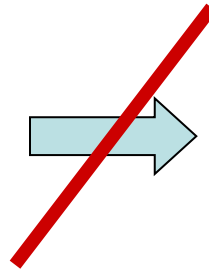
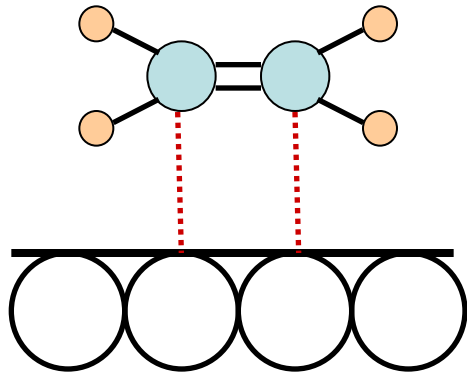


# Геометрическое соответствие (секстет)





# Энергетическое соответствие



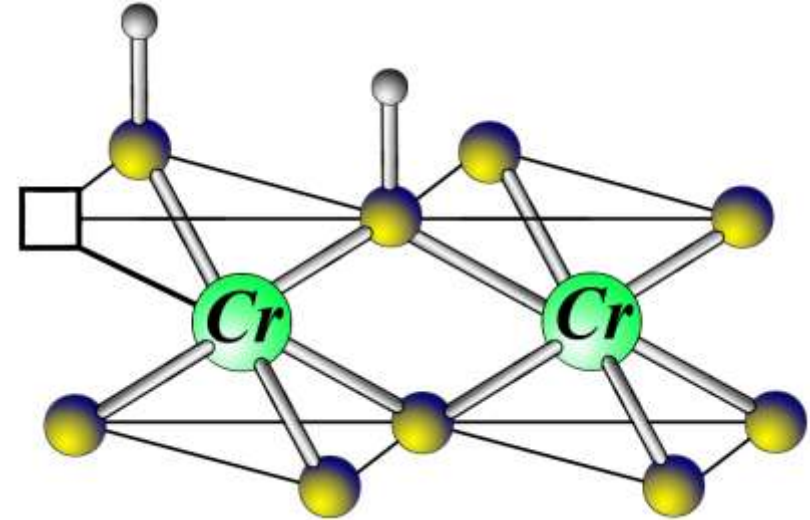
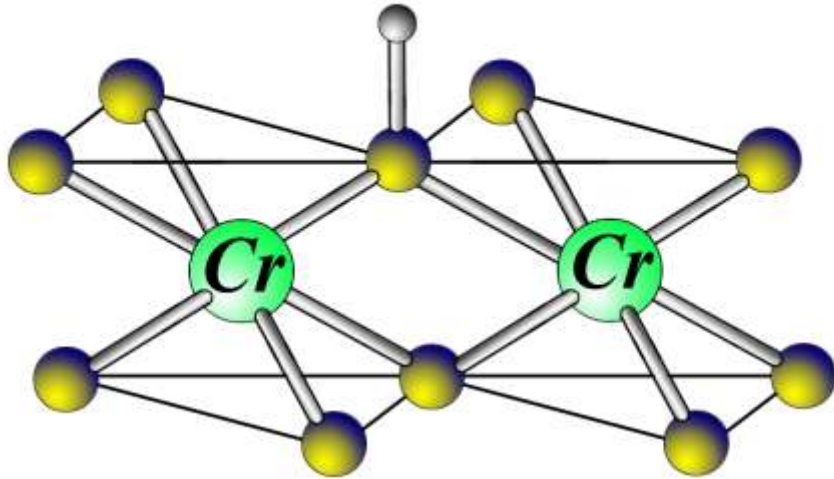
# Препятствие добавок кристаллизации



	Добавка	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г, после отжига	
		на воздухе	в водороде
$Cr_{1,9}Al_{0,1}O_3$	нет	8	6
	Sn 0,3%	9	8
$Al_2O_3$	нет	47	20
	Sn 0,3%	73	52

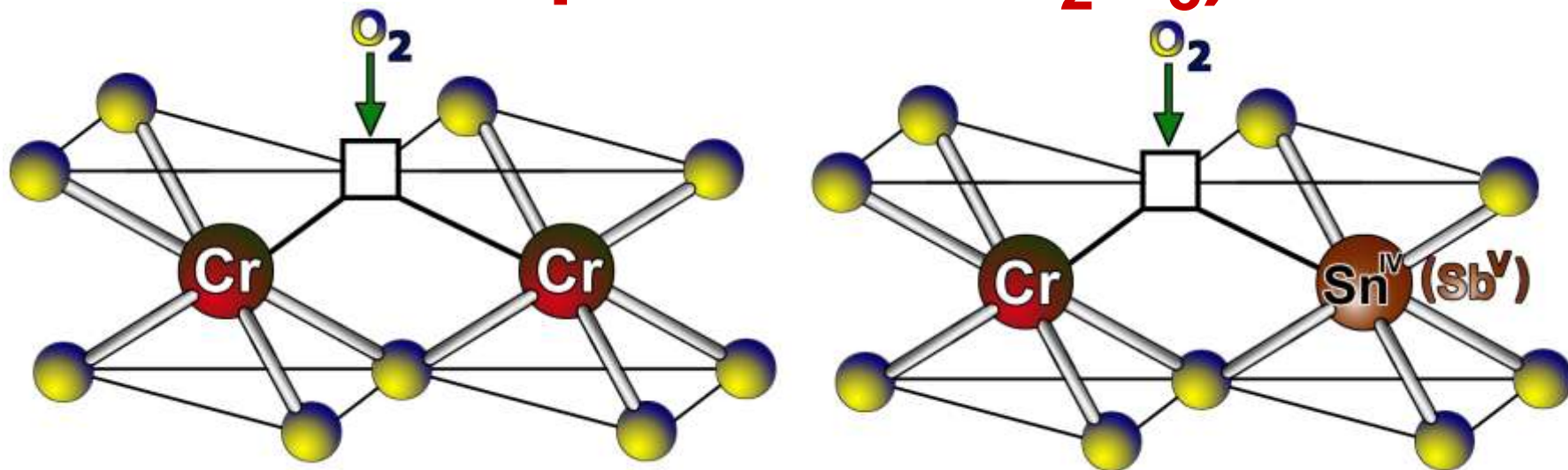


# Изменение числа активных центров ( $\text{Sb}^{\text{V}}$ , $\text{Sn}^{\text{IV}}$ в объеме $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )



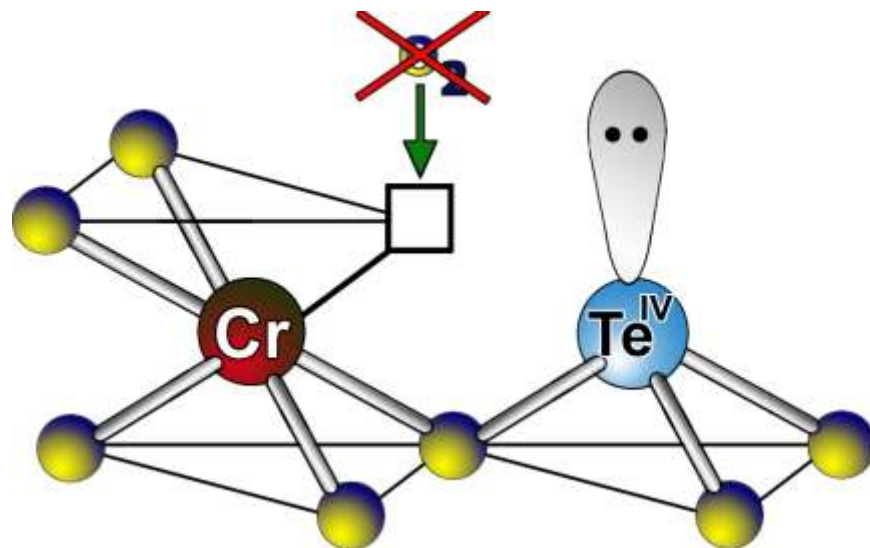
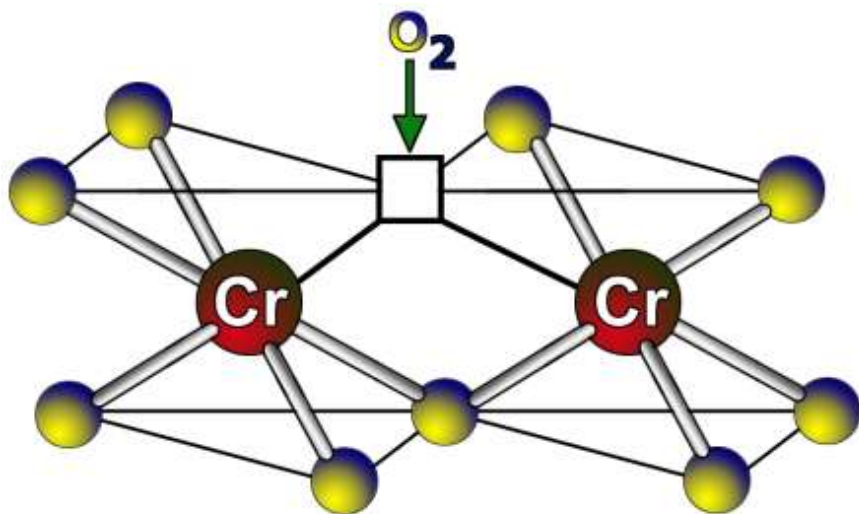
Добавка	$k_{\text{эфф.}} \cdot 10^7$ , моль/(с·м <sup>2</sup> ·атм)		ln A
	$T = 623 \text{ K}$	$T = 673 \text{ K}$	
Нет	$1,7 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,4$	$-5,0 \pm 0,6$
$\text{Sn}^{4+}$	$10,0 \pm 1,2$	$23,2 \pm 2,8$	$-2,4 \pm 0,3$
$\text{Sb}^{5+}$	$10,7 \pm 1,3$	$41,9 \pm 5,0$	$4,6 \pm 0,6$

# Изменение энергии адсорбции активных центров ( $\text{Sb}^{\text{V}}$ , $\text{Sn}^{\text{IV}}$ на поверхности $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )



Добавка	$k_{\text{эфф.}} \cdot 10^6$ , моль/(с·м <sup>2</sup> ·атм)		$E_A$ , кДж/моль
	$T = 573 \text{ K}$	$T = 623 \text{ K}$	
нет	$1,6 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,7$	$81 \pm 10$
Sn	$0,76 \pm 0,09$	$6,2 \pm 0,7$	$124 \pm 15$
Sb	$0,52 \pm 0,06$	$6,9 \pm 0,8$	$153 \pm 18$

# Блокада активных центров ( $\text{Te}^{\text{IV}}$ на поверхности $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )



Добавка	$k_{\text{эфф.}} \cdot 10^6$ , моль/(с·м <sup>2</sup> ·атм)		$E_A$ , кДж/моль
	$T = 573 \text{ K}$	$T = 623 \text{ K}$	
нет	$1,6 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,7$	$81 \pm 10$
0,5%Te	$0,33 \pm 0,04$	$1,4 \pm 0,2$	$90 \pm 11$

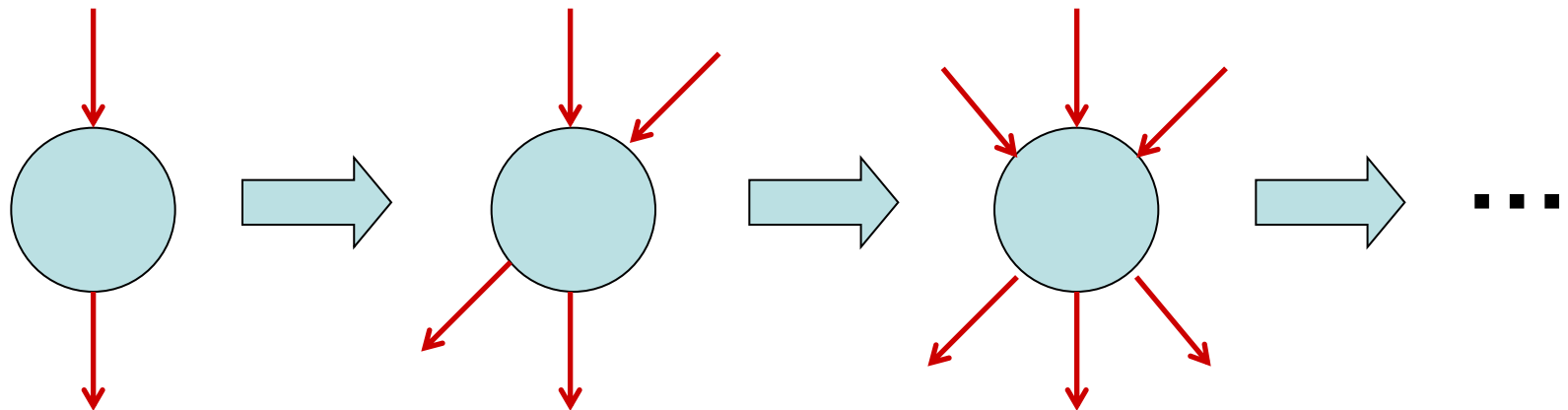
# Эволюция ЭОКС.

## 1-й кинетический предел

Скорость расхода реагентов приближается к скорости доставки реагентов из среды ☹️

←  $T = \text{const}$  («температурный предел»)

**Преодоление:** умножение каталитических функций (осуществление  $> 1$  цикла одновременно с использованием новых «зон питания»)





# Эволюция ЭОКС.

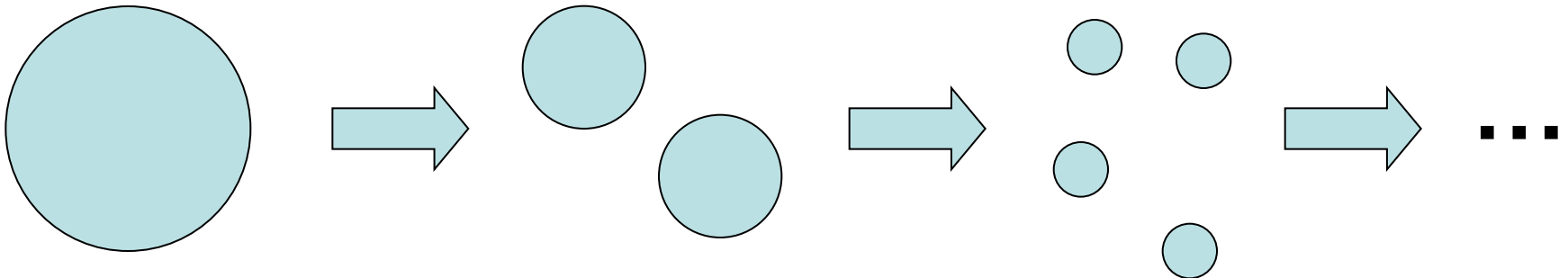
## 2-й кинетический предел

Ограниченность ресурсов питания ЭОКС в ближайшем пространстве ☹️

← 1)  $[\text{реагент}] \leq [\text{чистое вещество}]$   
(«концентрационный предел»)

2) ограничен объем зоны питания (зависящий от величины поверхности ЭОКС)

**Преодоление:** точная пространственная редупликация всей ЭОКС



# Следствия



- Жизнь не уникальна
- Температурные границы жизни:
  - 0-6000 К (пределы устойчивости хим. соединений)
  - 100-600 К (возможны специфические каталитические процессы, и их скорости велики)
- Среда
  - жидкая (обеспечивает max возможных хим. изменений кат. систем)
- Базисная реакция
  - сильно экзотермическая (окисление углеводов и углеводородов,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \dots$ )
- Биохимическая универсальность жизни при независимом возникновении (?)