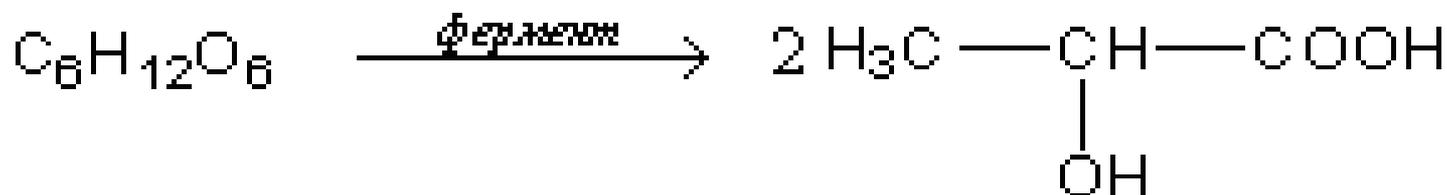
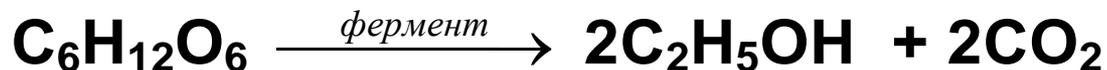


Теории катализа



Первые представления о катализе



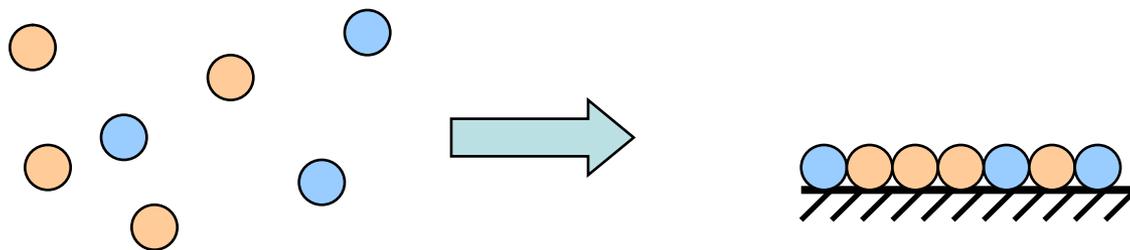
- 1806: окисление SO_2 ускоряется NO_2
- 1811: гидролиз крахмала ускоряется кислотами (Константин Сигизмундович Кирхгоф)
- 1817: окисление H_2 , CO и CH_4 на Pt проволоке идет без нагревания (Гэмфри Дэви)
- 1821: огниво Деберейнера: 1-й патент!

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)

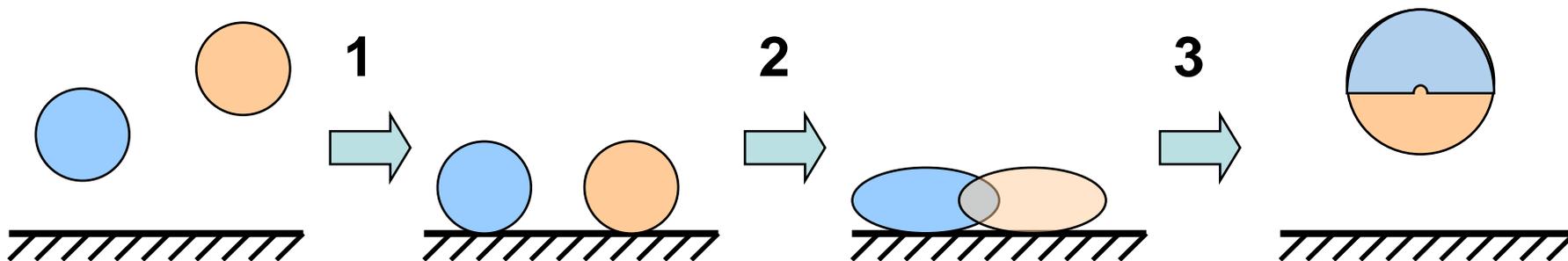
$A+B+K \rightarrow C+K$ (катализ)

Стадии катализа:

1) Адсорбция или касание

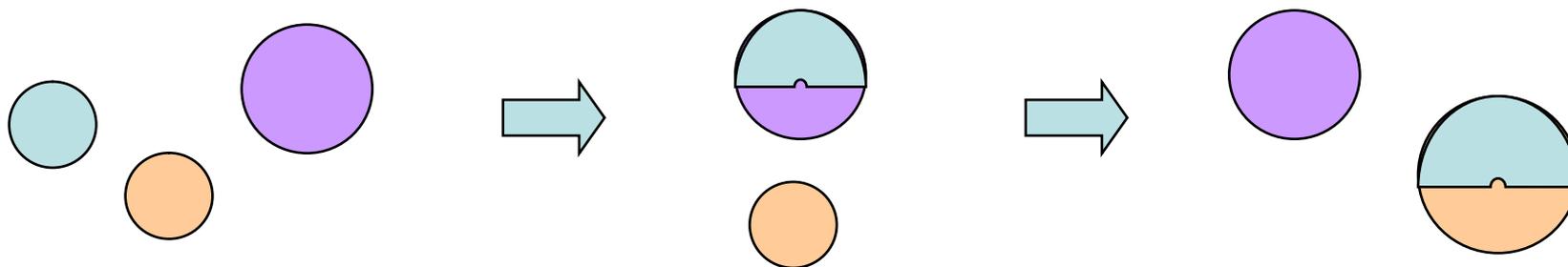
2) Деформация вещества

3) Реакция под воздействием напряжения



Катализ с образованием промежуточного соединения

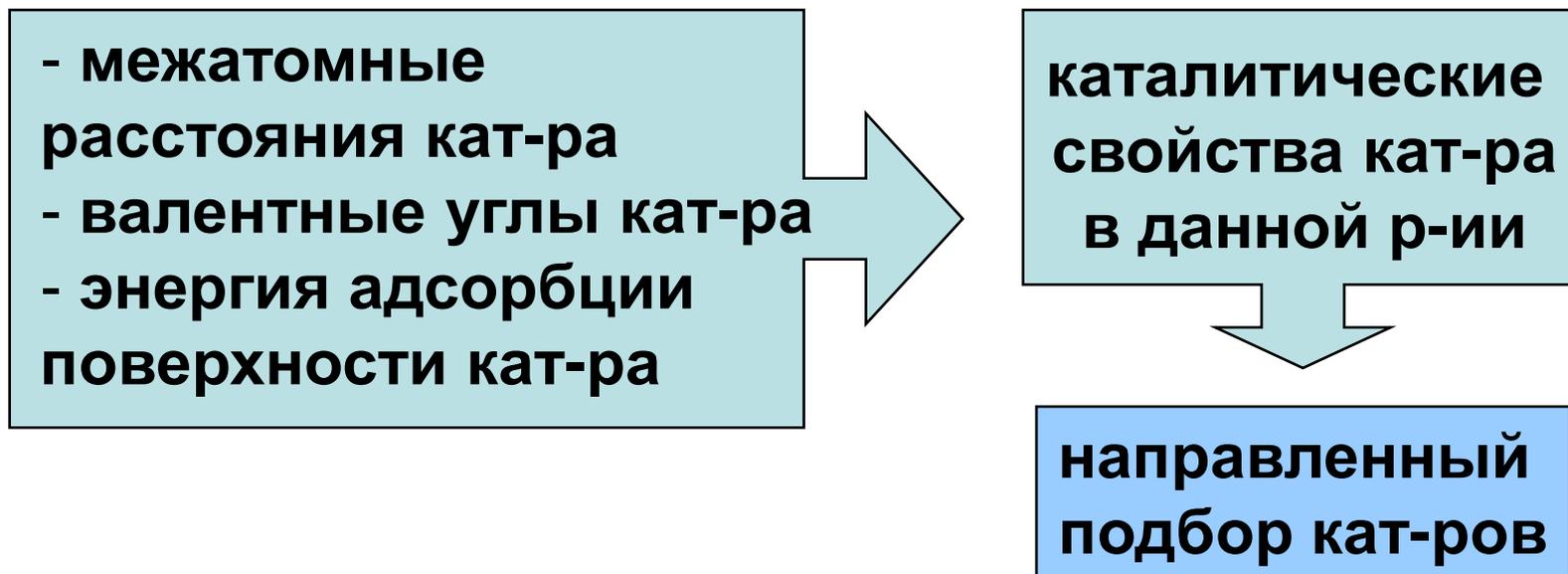
- Начало XX в.: Поль Сабатье и Владимир Николаевич Ипатьев



Мультиплетная теория катализа



- 1929: Алексей Александрович Баландин

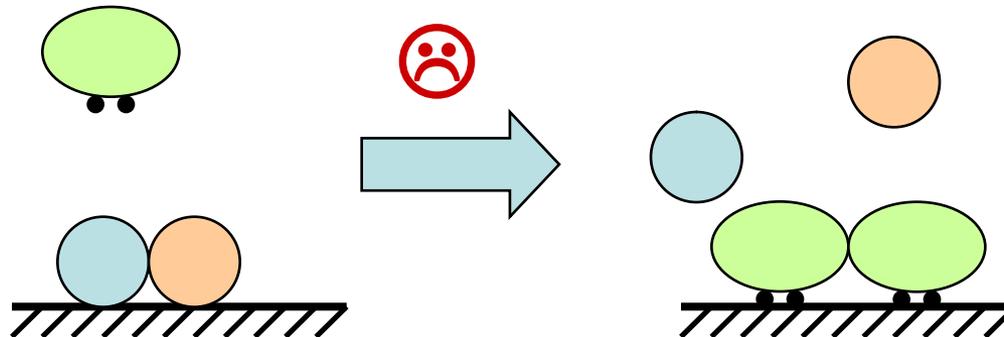


- Геометрическое соответствие кат-ра и р-ии
- Энергетическое соответствие кат-ра и р-ии



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:

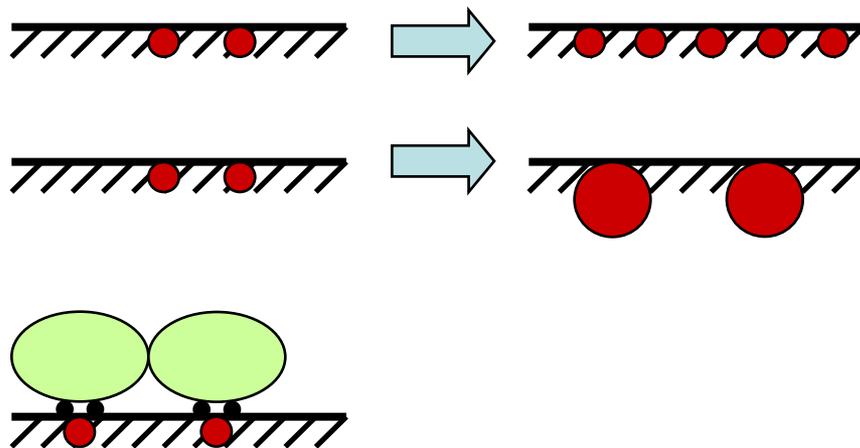
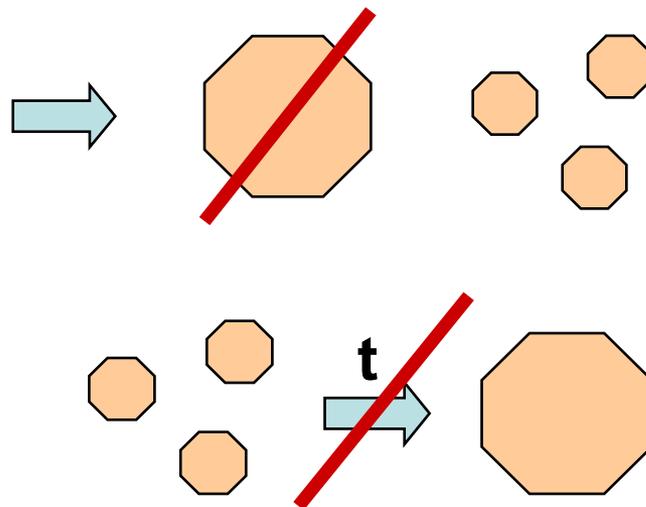
Абрам Федорович Иоффе: трещины, «ямки»

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

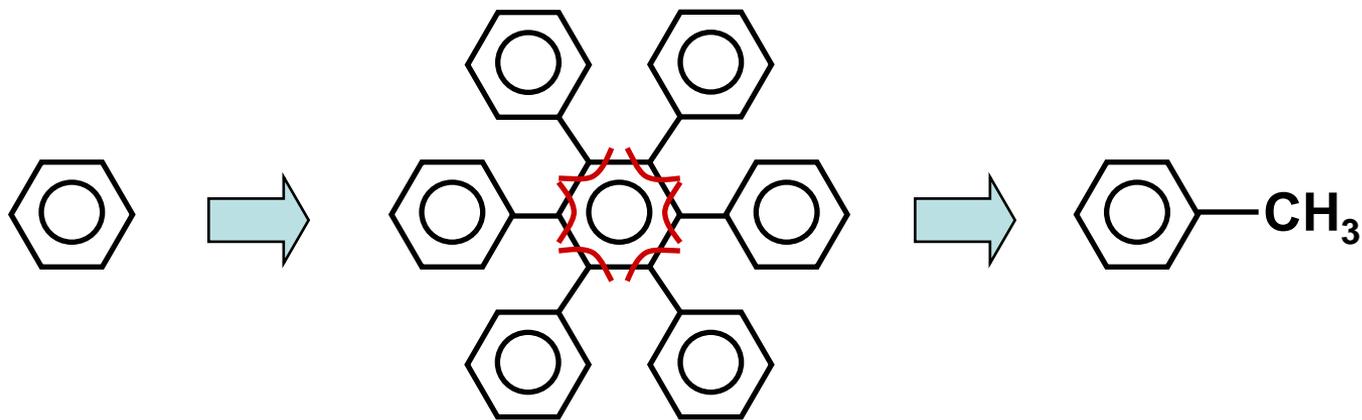
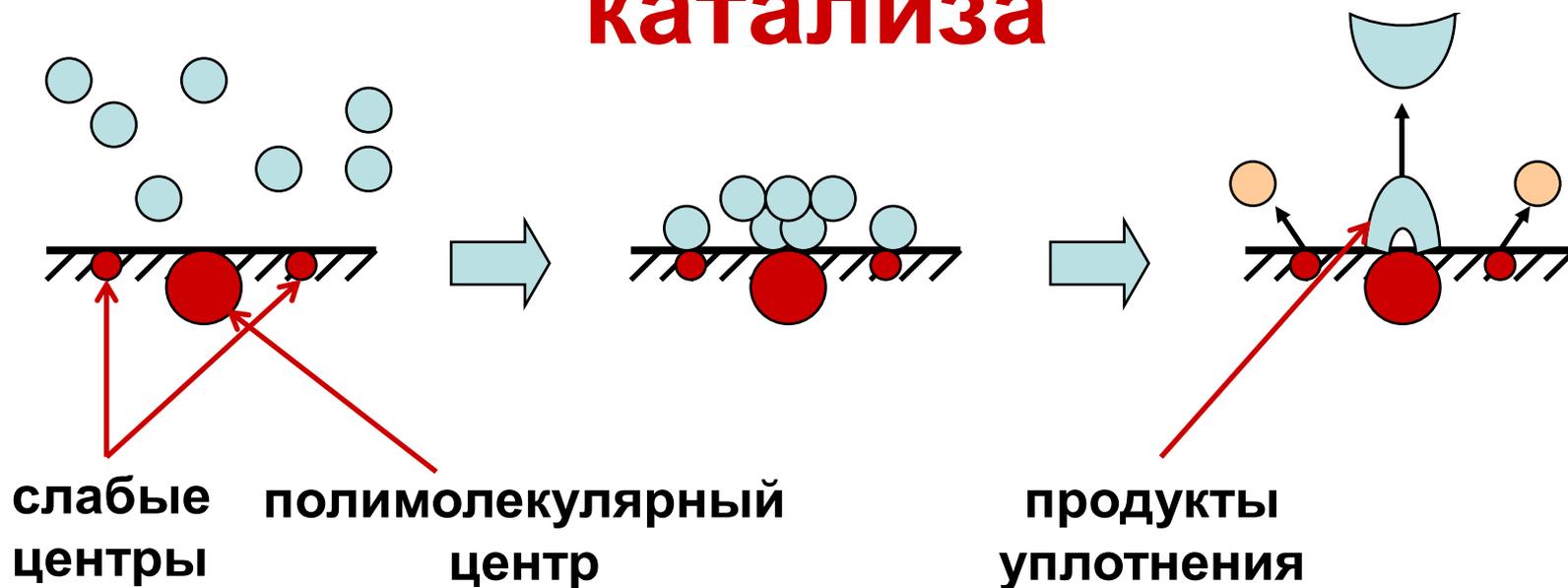
Алексей Александрович Баландин: ребра кристаллов, дефекты решетки, ансамбли атомов – для разных реакций разные

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

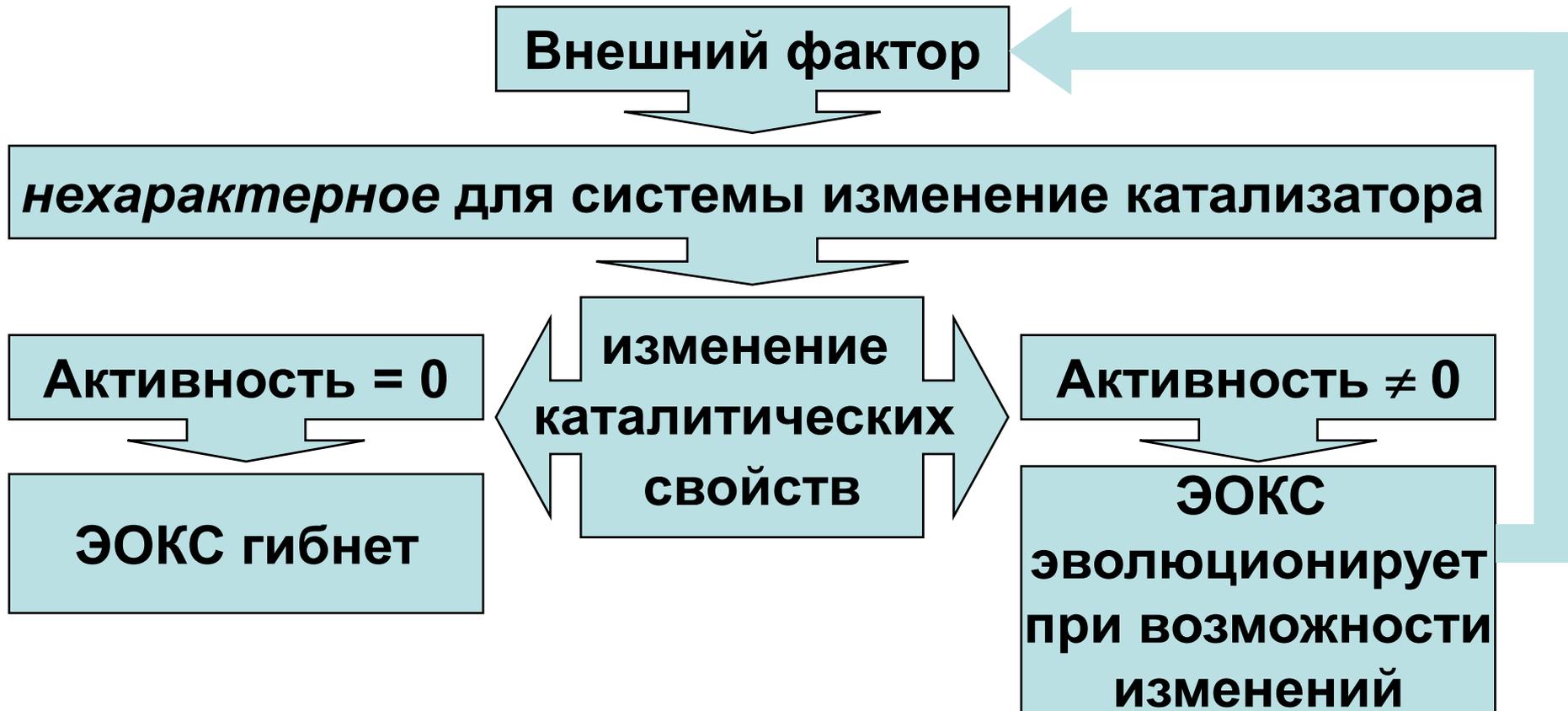
- Реагенты
- Продукты
- Катализатор и все его свойства (природа, площадь поверхности, состояние поверхности...)
- Промоторы
- Растворители
- Элементарные стадии реакции
- Механизмы перераспределения связей и атомов
- Поступление реагентов
- Отвод продуктов

Возможность химического превращения катализатора за счет сопряженных процессов!

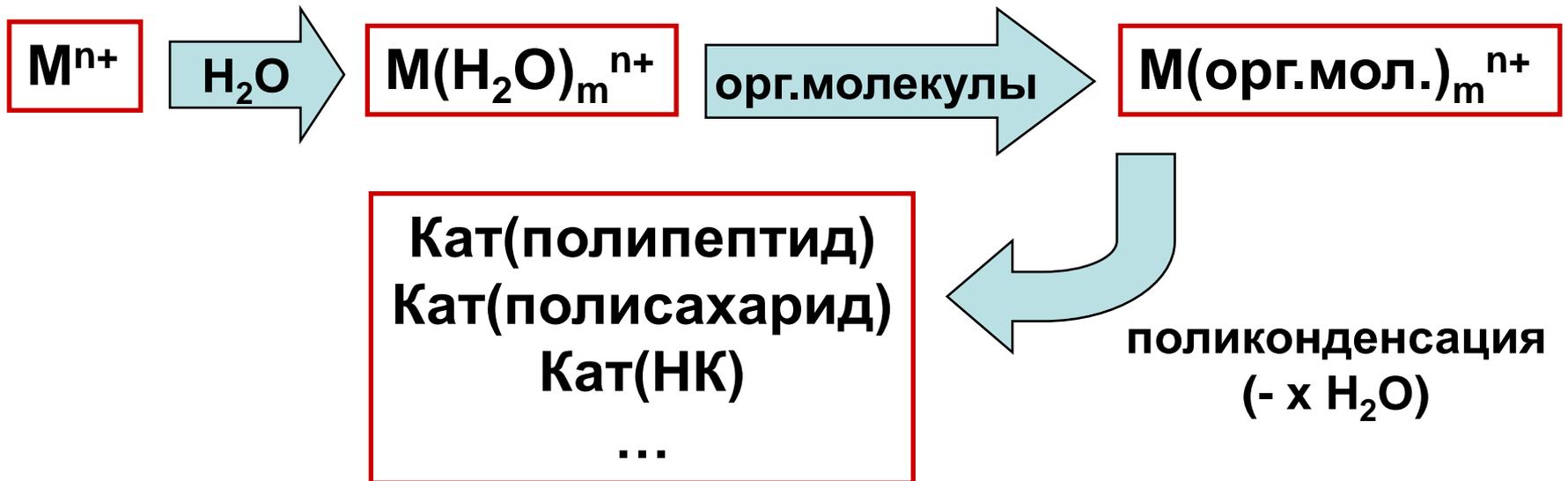
Теория саморазвития элементарных открытых каталитических систем



- Александр Прокофьевич Руденко (1925-2004)



Эволюция ЭОКС

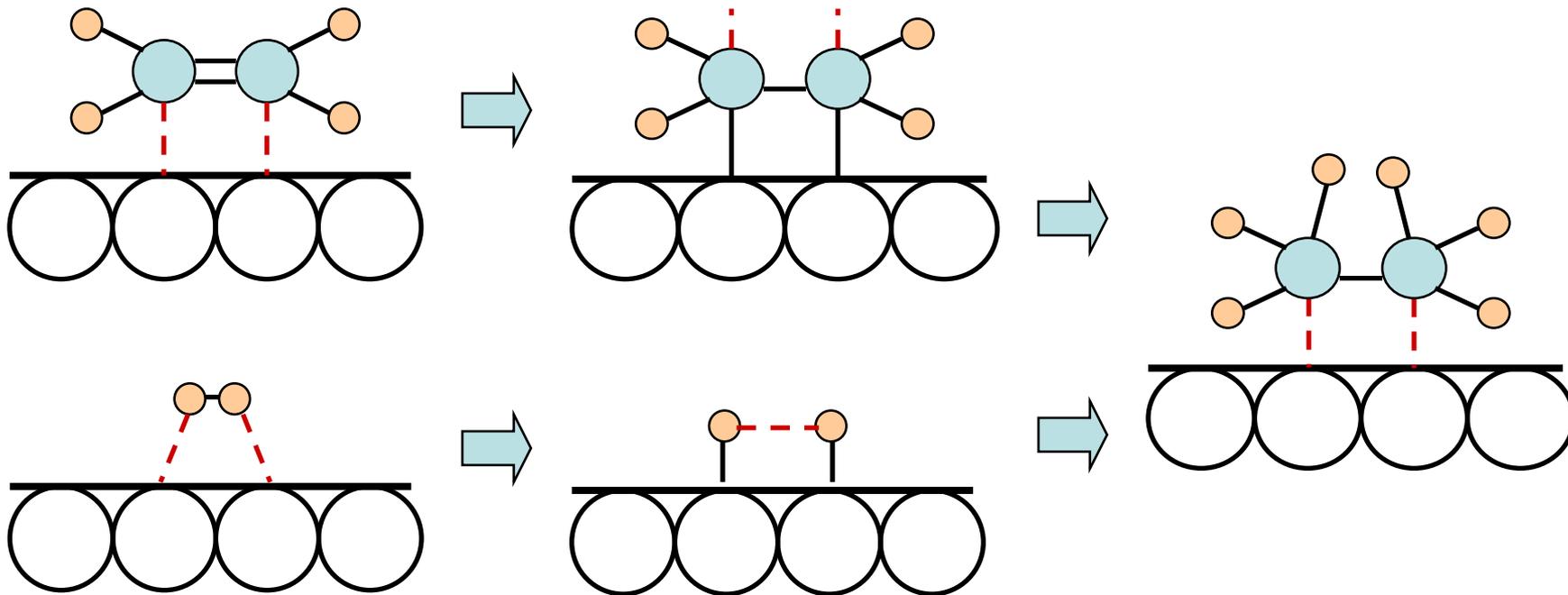




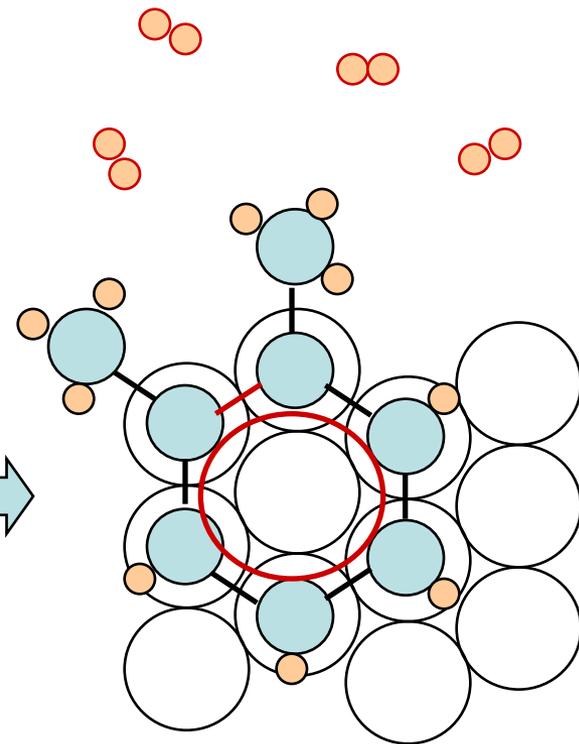
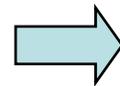
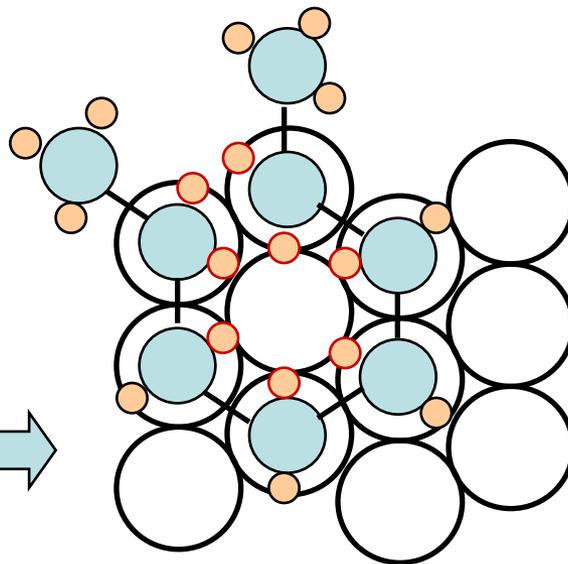
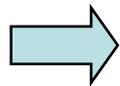
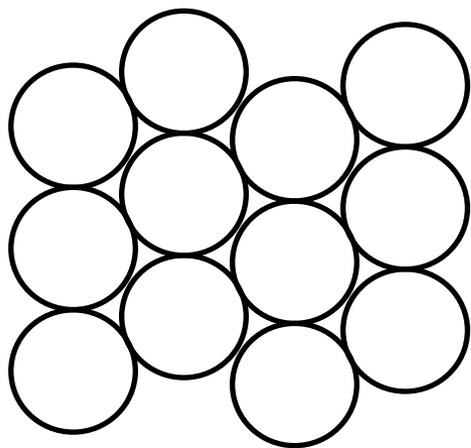
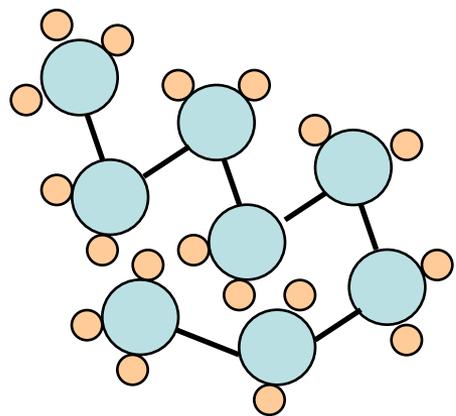
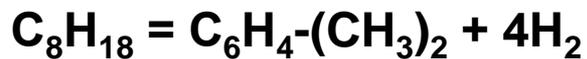
ANNE GEDDES®

www.annegeddes.com

Геометрическое соответствие (дублет)

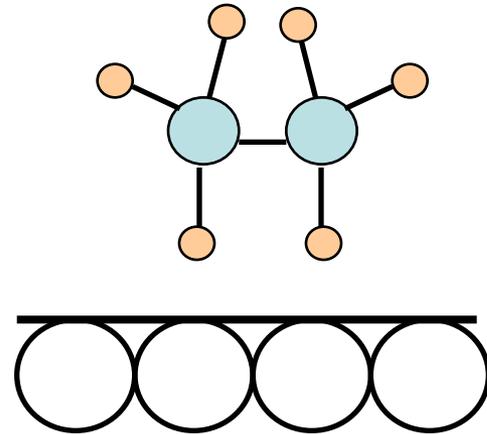
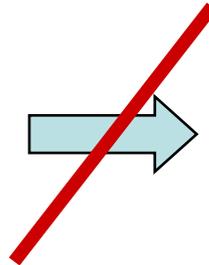
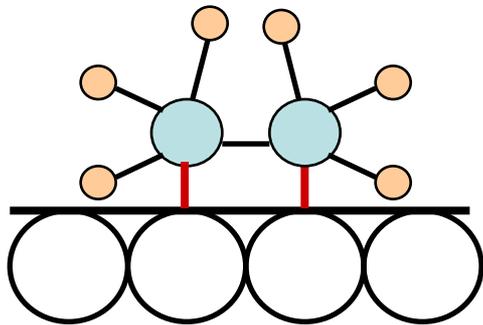
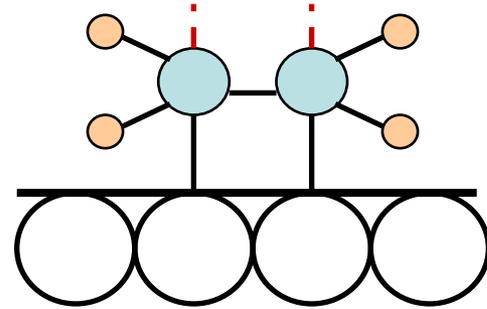
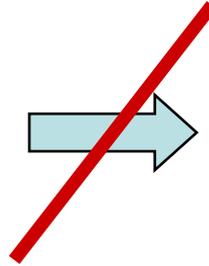
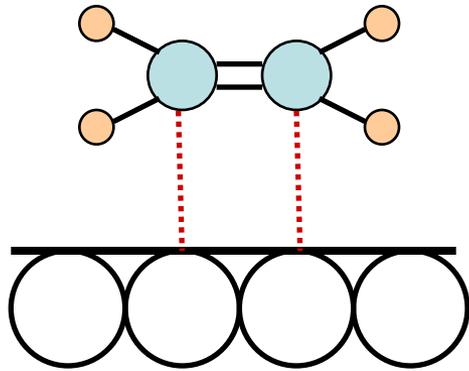


Геометрическое соответствие (секстет)





Энергетическое соответствие



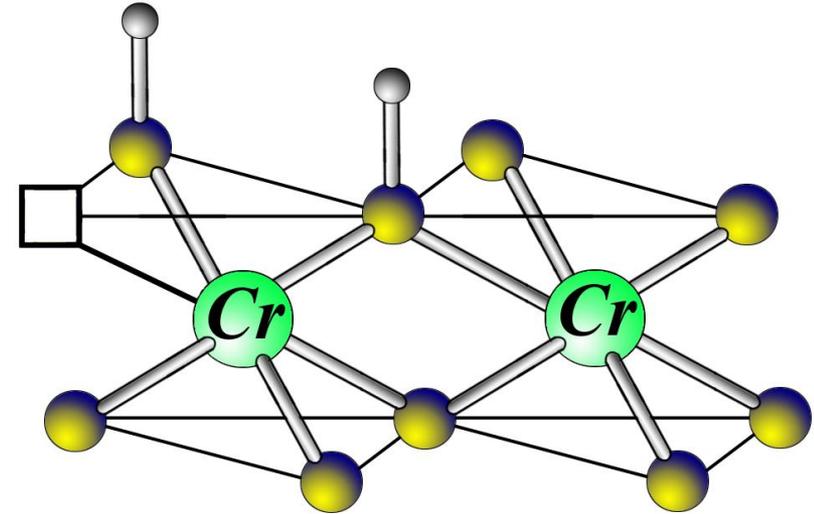
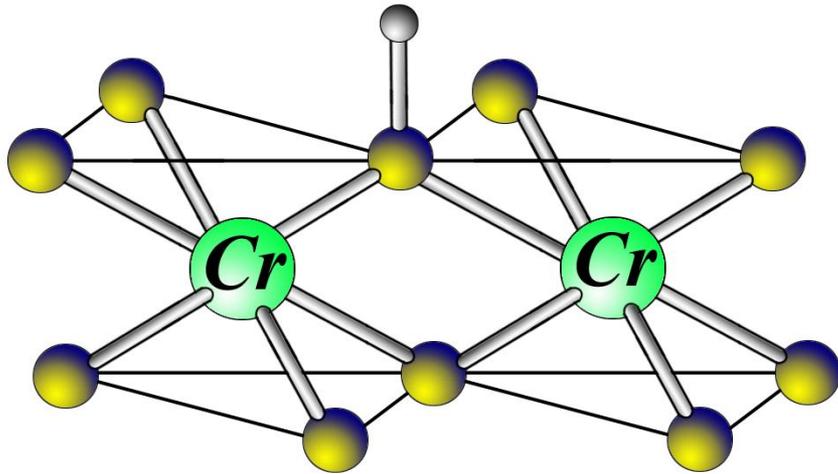
Препятствие добавок кристаллизации



| | Добавка | $S_{уд.}$, м ² /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 |

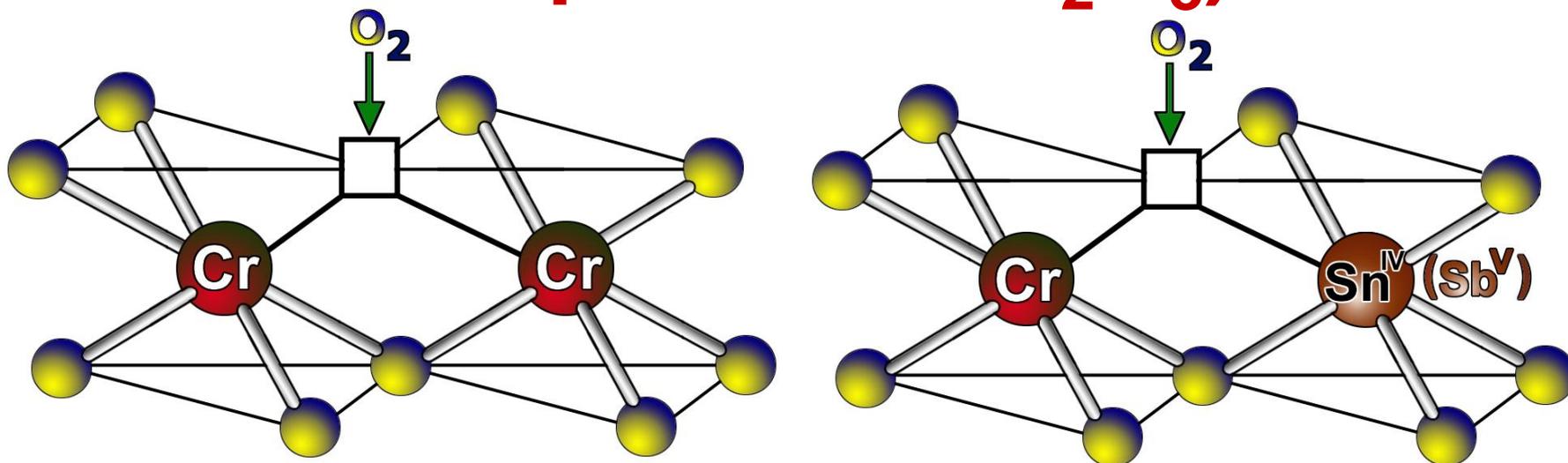


Изменение числа активных центров (Sb^{V} , Sn^{IV} в объеме Cr_2O_3)



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

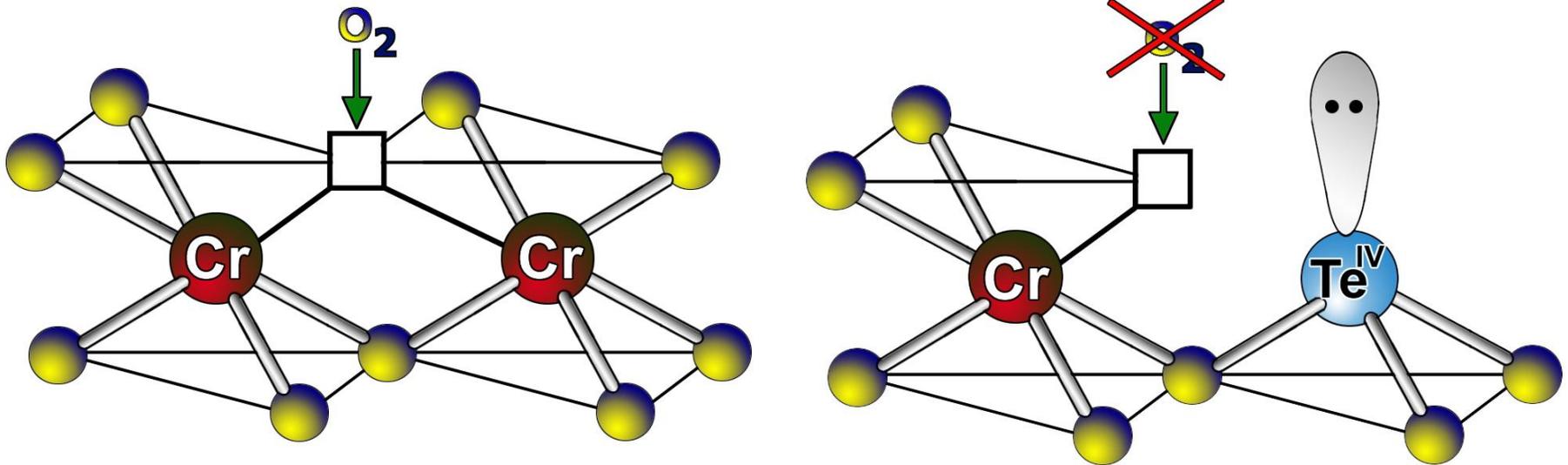
Изменение энергии адсорбции активных центров (Sb^{V} , Sn^{IV} на поверхности Cr_2O_3)



| Добавка | $k_{\text{эфф.}} \cdot 10^6$, моль/(с·м ² ·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 ± 10 |
| Sn | $0,76 \pm 0,09$ | $6,2 \pm 0,7$ | 124 ± 15 |
| Sb | $0,52 \pm 0,06$ | $6,9 \pm 0,8$ | 153 ± 18 |



Блокада активных центров (Te^{IV} на поверхности Cr_2O_3)



| Добавка | $k_{\text{эфф.}} \cdot 10^6$, моль/(с·м ² ·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 ± 10 |
| 0,5%Te | $0,33 \pm 0,04$ | $1,4 \pm 0,2$ | 90 ± 11 |

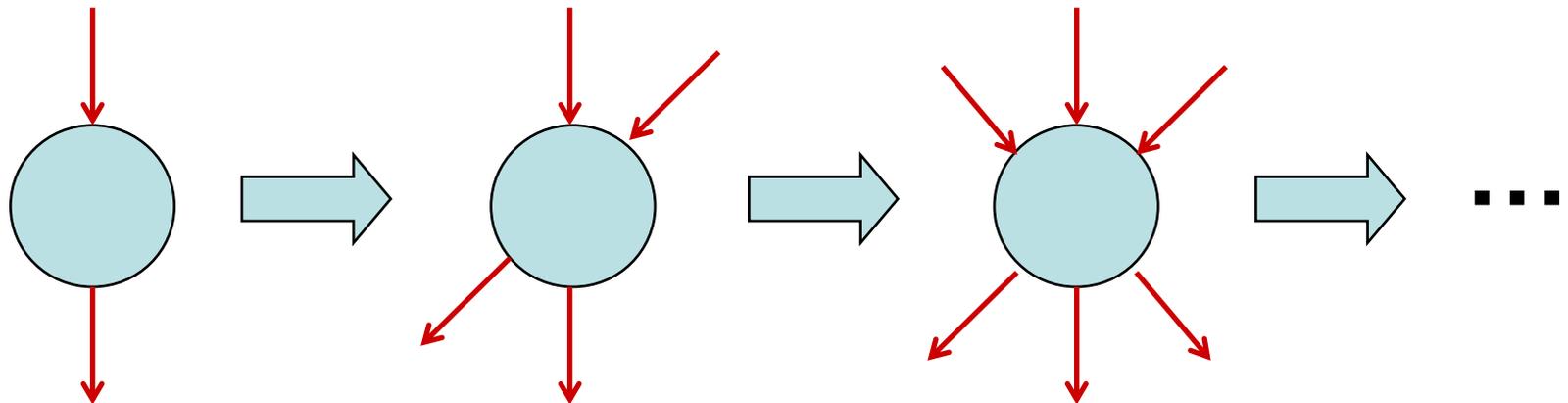
Эволюция ЭОКС.

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.

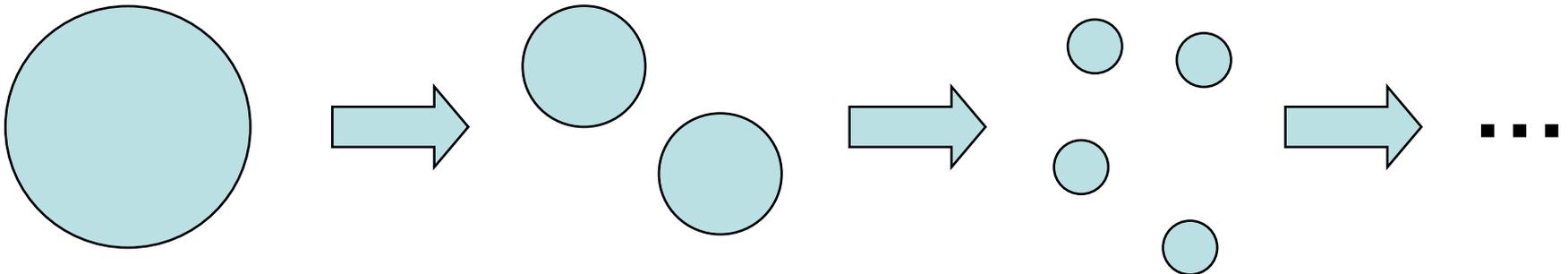
2-й кинетический предел

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, H_2S , NH_3 , $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \dots$)
- Биохимическая универсальность жизни при независимом возникновении (?)