

**Ўзбекистан Республикасы Жоқары хам Орта арнаулы
Билимлендириу Министирлиги**

**Ўзбекистан Республикасы Ауыл хам Суу хожалыгы
Министирлиги**

Ташкент Мамлекетлик Аграр Университети Нокис филиалы

«Агрономия» факултети

**«Жоқары математика физика химия хам информациялык
технологиялар» кафедрасы**

Химия панинен

Ўз бетинше жумыс

Тема Гомоген хам гетероген катализ хам олардын биологиялык ахмиети

Тапсырган: 1- курс студенти

Ауыл хожалыгы егинлери

селекциясы хам туқымгершилиги

Хожамбергенова Г

Кабыл кылган:

Бауатдинов Т

Ноқис– 2016
ГОМОГЕН ХӘМ ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ ХӘМ ОЛАРДЫҢ
БИОЛОГИЯЛЫҚ ӘХМИЙЕТИ

РЕЖЕ:

1. Катализатор туўралы улыўма түсиниклер.
2. Катализаторлы реакциялардың барыў механизми.
3. Реакциялардың активлениў энергиясы.
4. Каталитик процесслердиң санаатта тутқан орны
5. Каталитик реакциялар хәм оның әхмийети
6. Гомоген катализ
7. Гетероген катализ

Катализ сөзи грекше болып, оның мәніси тарқалыў яки жемирилиў дегенди аңлатады. Бирақ катализатор түсиниги басқа мәнисти билдиреди. Реакцияны тезлетиўши затлар катализаторлар деп, олар қатнасында баратуғын реакциялар болса каталитик реакциялар хәм бундай реакцияларды катализ деп атайды.

Катализ процесси тәбиятта жүдә көп ушырайды. Өсимлик хәм хайўан организмдеги көпшилик процесслер биокатализаторлар (ферментлар) тәсиринде болады. Бундай катализаторлардың айрымлары әйемги заманларда хәм белгили болып, оларды адам өз мүтәжлиги ушын (мәселен, қамыр ашытыў, жүзим хәм мийўе ашытып спиртли ишимликлер хәм сирке алыў ушын) пайдаланған.

XVII әсирде химия пәни раўажланыў нәтийжесинде санаат мақсетлери ушын жасалма катализаторлар жаратылды.

Хәзирги ўақытта катализден химия санаатының дерлик хәмме тараўында кең пайдаланылады. Катализ жәрдемінде жаңа затлар пайда қылыўға ерисилди.

Катализатор пайдаланылғанда технологиялық процесслер әпиўайыластырылып, санаат үскенелериниң техника эканомикалық

көрсеткішлери бірқанша көтерілді. Катализ жағдайын тексеріуде алынған нәтижелер (талаптарға туұрыдан-туұры жуұап бериұи) химия санаатының катализге қызығыұын арттырды хәм бул тараұда бірқанша жетискенлиелерге ерисилди. Жасалма каучук алыұ, водород хәм азотдан аммиак алыұ, жасалма усыллар пенен спирт, полимерлениұ процесслери жәрдемінде түрли пластмассалар алыұда, жанылғы санаатында, сондай-ақ, санааттың басқа тараұларында кең көлемде катализаторлардан пайдаланылады. Хәзирги химия санаатының катализатор ислетилмейтуғын тараұы жүдә кем.

Бүгинги күнге шекем, тийкарынан катализ процесслерине әмелиятта ғана әхмийет берип келинген еди, тек соңғы ўақытларда ғана оның теориясына айрықша итибар бериле баслады. Катализ теориясын жаратыұда А.А. Баландин, Н.И. Кобозев, С.З. Рогинский, Г.К. Боресков, Б.А. Казанский, А.С. Султанов хәм басқа алымлар айрықша орын тутқан.

Республикамызға нефтти қайта ислеұ санаатының жаңа процесслериниң кирип келиұи реңсиз нефть өнимлерин (бензин, керосин, дизель жанылғысын) көплеп ислеп шығарыұға алып келмекте.

Нефтти комплекс қайта ислеұ тараұында, әсиресе, жоқары сапалы нефть өнимлери – бензин, керосин, дизель жанылғысы, майлар, спиртлер, пластификаторлар, қатты парафинлар хәм басқа қымбат баҳалы химиялық өнимлер ислеп шығарыұ ушын жаңа каталитик процесслерди санаатқа усыныс қылыұ пенен бир ўақытта (каталитик крекинг, каталитик риформинг, алкиллеұ, полимерлеұ, гидротазалаұ хәм тағы басқа процесслер ушын) жаңа катализаторларды синтез қылыұ хәм санаатта усыныұ лазым. Бир реакторда жүкленген полифункционал катализатор жәрдемінде еки-үш процессти алып барыұ жоқарыда көрсетилген кемшиликлерди сапластырыұға жәрдем береди. Нефтти қайта ислеұ хәм нефть химиясы санаатында хәзирги ўақытта санаат көлемінде жүдә көп катализаторлар ислеп шығарылмақта, олар тийкарынан Россия Федерациясы хәм басқа мәмлекетлерде әмелге асырылмақта.

Реакцияларды гетероген фазада алып барыұ ушын қатты катализаторлар керек. Санаатта ислетилетуғын катализаторлардың тийкарын қатты

катализаторлар пайда етип, олар үлесине 80% туўры келеди. Ислеп шығарыўға усыныс етилетуғын катализаторлар жоқары дәрежеде актив болыўлары керек, бул болса өз гезегинде катализатордың бетине байланыслы болып, ол катализаторды таярлаў усылларына хэм оларды реакцияда ислетиўден алдын қайта ислеўге байланыслы. Қатты катализаторларға қойылатуғын тийкарғы талаплар: оның активлиги, тураклылығы (селективлиги), узақ мүддет ислеўи, зэхәрлерге хэм жоқары температураға шыдамлылығы, регенерация аңсатлығы, таярлаўдың әпиўайылығы хэм арзанлығы. Катализатордың иске жарамлылығы (активлиги) оны таярлаўда ислетилген материалларға хэм ислеп шығарыў тәртибине байланыслы. Катализаторды узақ мүддет ислеўи, оның оптимал ис жағдайын туўры алып барыўға байланыслы. Ислеў тәртибине бойсынбаў катализатордың тезде истен шығыўына алып келеди. Хәзирги заман катализаторлары қурамалы хэм көп компонентли араласпалар хэм бирикпелерден дүзилген болып, олардын қурамына активлеўши (промотор) қосымшалар киритилген болады. Катализаторларды таярлаў ушын көбинше нитрат дузлардың яки органик карбон кислота дузлардың еритпелеринен пайдаланылады, себеби оларды температура менен ислеў берилгенде тез бөлекленип, газлер ушып кетеди. Сульфатлар хэм галогенидлерди ислетиў усыныс етилмейди, себеби SO_4^{2-} хэм Cl^- ионлары геллерге (тасыўшы) адсорбцияланып, таяр катализатордың активлигин пәсейтеди.

Жақын жыллар ишинде Өзбекистан нефть, газ хэм газоконденсат қазып алыў бойынша ҒМДА жетекши орынлардан бирин ийелейди. Бул болса республикада жоқары сапалы жанылғы ислеп шығарыўға хэм келешекте химия санааты ушын өнимлер жеткерип беретугын шийки зат базасын пайда етиўге жәрдем береді. Өзбекистанда табиий газ кәнлери хэм олардың запасы жүдә көп. Бул болса газ қазып алынғанда шығатуғын (газ бенен) газоконденсатын ислеп шығарыўды көбейтеди. Сондай-ақ, Өзбекистанда нефттің де запасы көп, соның ушын Бухара нефтти қайта ислеў заводы 1997 жыл иске түсирилди (қуўатлылығы 5,5 млн. т/жыл, газоконденсат бойынша).

Газоконденсатлардың жоқары сапалы екенлиги – олардың құрамында нафтен хәм ароматик углеводородлардың көплиги (70% ке) хәм ондағы смола – асфальтенли бирикпелериниң дерлик жоқлығы, күкиртли органик бирикпелериниң кемлиги, олардан нефт химия санаати ушын хәм басқа химиялық өнимлер алыў ушын қымбат бақалы шийки зат екенлигин көрсетип турыпты.

Нефтти қайта ислеў санаатына жаңа процесслердиң кирип келиўи реңсиз (бензин, керосин, дизель жанылғысы) нефть өнимлерин көплеп ислеп шығарыўға алып келди. Республикамизда халық хожалығының нефть өнимлерине болған мүтәжлигин қанатландырып, хәзирде, нефть хәм нефть өнимлери ғәрезсизлигине еристи.

Бирақ нефти қайта ислеў санаатының хәм басқа тараўлардың жетискенликлери қанша жоқары болмасын – олардың раўажланыўының техникалық дәрежеси жер жүзи техника дәрежесинен, өнимлерди комплекс қайта ислеў тараўында, әсиресе жоқары сапалы нефть өнимлери – бензин, керосин, дизель жанылғысы, майлар, спиртлер, пластификаторлар, қатты парафинлер хәм басқа қымбат бақалы химиялық өнимлер ислеп шығарыўда изде қалмақта.

Бул мәселелерди шешиў ушын жаңа каталитик процесслерди санаатқа усыныў менен бир ўақытта (каталитик крекинг, каталитик риформинг, алкиллеў, полимерлеў, гидротазалаў хәм тағы басқа процесслер ушын) жаңа катализаторларды синтез қылыў хәм санаатқа қолланыў керек. Бир реакторда, полифункционал катализатор жәрдеминде еки-үш процессти алып барыў жоқарыда көрсетилген кемшиликлерге шек қойыўға жәрдем береді.

Жаңа катализаторларды жаратыў, санаат көлеминде сынап көриў көп ўақыт талап қылады, соның ушын илмий тексеріў жумысларын алып барыў ушын жаңа үскенелерди қолланыў керек болады. Бул болса илмий-изертлеў жумысларын орынлаў ушын кететуғын ўақыт хәм хәрежетлерди кемейтеди. Бул жерде аналитикалық изертлеўлерде қолланылатуғын хроматограф хәм физик-химиялық үскенелер, оларды анализ қылыў мәселеси турады.

Нефтті қайта ислеу хэм нефт химияси санаатында хэзирги ўақытда санаат дәрежесинде жүдэ көп катализаторлар ислеп шығарылмақта. Бирак бул катализаторлардың көпшилиги 20-30 жыл алдын жаратылып санаатға усынылған. Жаңа теориялар тийкарында таярланған хэм қолланыўға усыныс етилген катализаторлар дерлик жоқ.

Катализатор туўралы улыўма түсиниклер

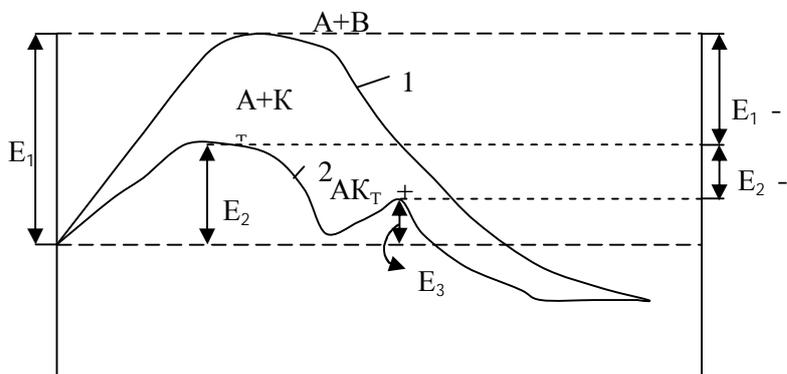
Катализаторлар – булар сондай затлар, реакцияға кирисип атырған реагентлер менен көплеп аралық реакцияларға кирисип, реакцияның механизмин өзгерттип, оның тезлигин асырады. Аралық реакцияларда катнасып болғаннан кейин (хэр циклдан) олар өзлериниң химиялық курамын қайта тиклейди яғный басланғыш жағдайға қайтады.

Катализатордың химиялық реакция механизмине болған тэсирин төмендеги мысалда көриу мүмкин.

Энергия активлиги E_1 болған бир басқышлы реакция болсын,



Реакцияның барыўы диаграммада келтирилген (1-сүүрет),

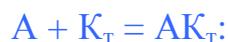


1 – сүүрет. Катализатор хэм катализаторсыз реакциялардың энергиясының өзгериўи.



1 – иймек сызык – реакция катализатор катнасысыз барғанда.

2 – иймек сызық катализатор қатнасында реакция бир неше избе-из басқышта барыўын көрсетеди. Мәселен, биринши басқышта активленген аралық комплекс (AK_T) пайда болыўы мүмкин.



Кейинги басқышта активленген комплекс екинши реагент пенен өним пайда қылады хәм катализатор жаңа циклда қатнасыўға таяр болады.



Хәр бир басқыш реакциясы өзиниң активлениў энергиясына ийе болады. ($E_2, E_3, 2$ -сызық). Бул потенциал тосықлардың бийиклиги катализаторсыз барып атырған реакцияның активлениў энергиясынан E_1 ден киши болады.

Сондай етип, катализатор қатнасында реакция энергетик қолай бағдарда барады хәм реакцияны жоқары тезликте алып барыўға жәрдем береди.

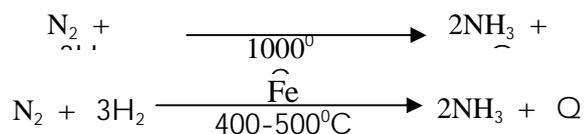
Басланғыш (1) хәм (2) энергетик жағдай (реакцион системаны) катализатор қатнасында хәм катализаторсыз бир қыйлы болып калады. Демек, катализатор химиялық теңсалмақлылықты өзгерте алмайды, себеби ол реакция бағытына байланыслы емес.

Катализатордың ўазыйпасы реакция теңсалмақлылық тезлигин өзгертиў. Катализатор термодинамик мүмкин болған реакциялардың тезлигин асырады, термодинамик мүмкин болмаған реакциялардың тезлигин өзгерте алмайды.

Базы бир химиялық реакциялар активлениў энергиясы көп болғанлығы ушын катализаторсыз улыўма бармайды.

Жоқары энергия тосқынлығын температураны көтериў менен реакцияны алып барыў мүмкин болып көринеди. Бирақ көп қатар реакциялар ушын температураны жоқары көтериў теңсалмақлылықты кери тәрәпке бурып жибереди. Бундай жағдайларда катализаторларды қолланыў айрықша әҳмийетке ийе. Мәселен, аммиактың синтез қылыў реакциясын көрсек, бул реакцияның активлениў энергиясы 280 кж/моль. Сондай энергия тосығын жеңип өтиў ушын реагентлерди 1000°C дан жоқары дәрежеге көтериў керек.

Сонда реакция теңсалмақлылығында пайда болаған өнім жүдә аз муғдарда болады.



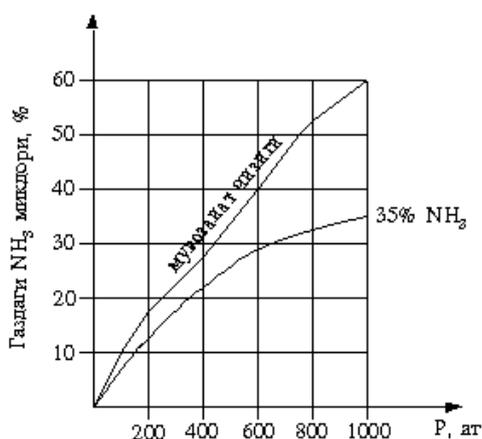
$$E_0 = 280 \text{ кж/моль}$$

$$E_1 = 160 \text{ кж/моль}$$

$$E_0 = E_1 - \text{активлениў}$$

энергиясы.

$\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1:3$	P, ат	$\text{NH}_3, \%$	E, кж/моль
$T = 200^\circ\text{C}$	300	89,94	55,8
$T = 200^\circ\text{C}$	1000	98,29	66,8



2-сүүрет. Аммиактың шығыуының басымға байланыслылығы.

Аммиактың синтези темир катализаторы қатнасында, газлердің көлем тезлиги 30000 саат^{-1} менен барады. Температураның артыуы менен аммиактың пайда болуы кемейеди.

Темир тийкарында алынған катализатор қатнасында аммиактың синтез қылуы реакциясының энергия тосығы, активлениў энергиясы – 160 кж/моль ге кемейеди хәм процесс жоқары тезликте, жоқары басымда, $400-500^\circ\text{C}$ да алып барылады. Басланғыш затлар бул жағдайда 20-35% реакцияға кириседи.

Каталитик реакциялар хәм оның әхмийети

Катализаторлар реакцияның активлениў энергиясын кемейтеди. Реакцияның тезлиги активлениў энергиясына кери пропорционал екенлигин билемиз. Қандай да бир реакция катализаторсыз сезилерли тезлик пенен

барса, бул жағдай реакцияның активлениу энергиясы хәтте көп энергия запасына ийе молекулалардың энергиясынан хәм жоқары екенлигин көрсетеди.

Катализатор реакцияның активлениу энергиясын белгили жағдайда молекулаларды өз-ара күшин жеңе алатуғын дәрежеге шекем кемейтеди, нәтийжеде реакция тезлиги артады ($W_k > W$). Демек катализаторлардың реакциялар тезлигин арттырыуға тийкарғы себеп, катализатор қатнасында реакцияның активлениу энергиясы кемейиуи яки оның тарқалауы ($E \rightarrow E_1 + E_2 + E_3$) болып табылады. Түрли катализаторлар реакцияның активлениу энергиясын түрли дәрежеге кемейтеди.

Төмендеги кестеде айрым затлардың гидрогенлеу реакциясының активлениу энергиясының түрли катализаторлар қатнасында қандай кемейиуи көрсетилген (1- кесте).

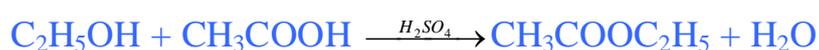
1 – кесте

Айрым затлардың активлениу энергиясы.

Катализатор/ Затлар	Активлениуи энергиясы (кал/моль)			
	Pt/ Асбест	Pt/ көмир	Pd	Ni
Гексагидробензол	18040	18040	15300	9170
Декагидронафталин	18990	18890	-	-
Пиперидин	1930	-	16250	-

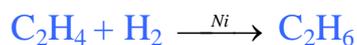
Катализдин классификациясы

Катализ реакцияның барыу жағдайына хәм реакция механизмине карап еки түрли классификацияланады: гомоген хәм гетероген катализ. Гомоген катализде реагентлар хәм катализатор бир қыйлы орталықта, бир түрли агрегат жағдайда болады. Мәселен, эфирлердин алыныуында яғный этерификация реакциясында реакцияға алынып атырған затлар хәм катализатор бир қыйлы агрегат халында болады:





Гетероген катализде реагентлер хәм катализаторлар түрли орталықта, түрли агрегат жағдайда болады. Мәселен, аммиактың синтез реакциясында ($3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$) да реагентлер газ жағдайда, катализатор (Fe, Pt) болса катты жағдайда болады.



Әмелде кең тарқалған катализ – гетероген катализ болып, химия санаатында 80% өнімлер усы катализ жәрдемінде алынады. Катализ реакцияның механизміне қарап, кислота – тийкар катализи хәм оксидленіу-кәлпине келиу катализине бөлінеді.

Көпшилик гомоген катализаторлар кислота – тийкар катализи механизмі менен гетероген катализ болса, тийкарынан оксидленіу – қайтарылыу катализи – алмасыу механизмі менен барады.

Катализдің улыма қәсийетлери

Катализаторлар сайлау (селективлик) қәсийетине ийе. Хәмме химиялық реакциялар ушын улыма катализатор болмайды. Белгили реакцияны яки реакциялар группасының, айрым катализаторлар ғана тезлетеді. Қандай да бир реакцияны тезлететуғын катализатор басқа реакция ушын катализатор бола алмауы мүмкін. Реакция бир неше жөнелісте баруы мүмкін болса, белгили катализатор, белгили бағдарды ғана тезлетеді. Мәселен, этил спиртин түрли катализаторлар жәрдемінде бөлеклеп, бир қанша бағдарда алып баруы мүмкін

(2 – кестеде).

2 – кесте

Этил спиртин хәр қыйлы катализаторлар жәрдемінде бөлеклеу.

Катализаторлар	Реакцияның бағыты
Арнаулы Cu(200-250 ⁰ C)	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2$ этилацетат эфир
$\text{Al}_2\text{O}_3(350^0\text{C})$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ этилен
$\text{Al}_2\text{O}_3(250^0\text{C})$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ацетон (кетон)
Активленген	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$ сирке

Cu(200 ⁰ C)	алдегиди
ZnO·Cr ₂ O ₃	CH ₂ =CH·CH=CH ₂ 1,3- бутадиен (дивинил)
NaC ₂ H ₅ O	C ₄ H ₉ OH + H ₂ O бутанол

Катализаторлардың селективлигинен, катализатордың белгили реакцияның бағдарын тезлетиуінен санаатта кең пайдаланылады. Катализатордың бул қасиyeti керекли реакция бағдарын ғана тезлетиуі мүмкин хэм де қосымша реакциялардың барыуына жол қоймайды.

Катализаторлардың реакция тең салмақлығына тәсири

Катализаторлар теориялық жол менен есаплап табылғанға қарағанда көп өнім пайда қылыуға жәрдем бермейди. Яғный теңсалмақлылық константасының мәнисин өзгертпейди ($f(k) = \text{const}$). Катализаторлар тек ғана теориялық жақтан пайда болыуы керек болған өнім муғдарының қысқа уақыт ишинде алыуға имкан береди, мәселен, $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ реакцияның теңсалмақлылығы катализаторларсыз хэм түрли катализаторлар қатнасында терең тексерилген. 350⁰C да HJ ның диссоцияланыу дәрежеси катализаторларсыз 0,186 ге, Pt катализатор қатнасында болса 0,19 ға тең болған.

Катализатор тәсиринде қайтар реакцияның тезленуі

Катализатордың реакция теңсалмақлығын жылжытпастан, тууры хэм кери реакциялар тезлигин бир түрли асырады деген жуумақ келип шығады. Мәселен,



Бул реакция басым астында түрли катализаторлар (ZnO, CrO₃ хэм басқалар) қатнасында алып барылады. Олар жоқары басымда реакцияны шептен оңға, төмен басымда болса оңнан шеп тәрәпке тезлетеди.



Бул реакция Pt, Pd, Ni катализаторларында тезлесип 200-240⁰C да бензол тек циклогексанға, 260-300⁰C да болса циклогексан дерлик толық

бөлекленип, бензол хәм водородқа айланады. Аралық температурада 240-260⁰С да болса бул затлардың хәммеси пайда болады.

ГОМОГЕН КАТАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАР.

Реагент хәм катализатор бир түрли агрегат жағдайда болған катализ гомоген катализ деп аталады. Эфирлерди гидролизлеў, эфирлеў, алкиллеў, суйық фазада олефинлердиң полимерлениўи гомоген катализге мысал болады.

а) эфирлеў:

спирт + кислота → эфир + H₂O



этилсульфат кислота



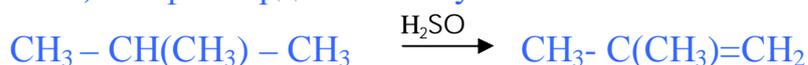
диэтил эфир

б) эфирлердиң гидролизлениўи:



этилсульфат кислота

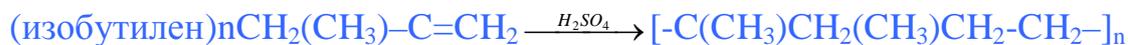
в) олефинлерди алкиллеў:



изобутан

изобутилен

г) олефинлерди полимерлеў:



Гомоген катализдиң себебин (механизмин), катализдиң химиялық теориясы менен түсиндириледи. Бул теория аралық бирикпелер теориясы деп те айтылады. Бул теорияға тийкарланып, гомоген катализде процесстиң тезлениўине тийкарғы себеп активлениў энергиясының тарқалыўы болып табылады. Процесс избе-из баратуғын қатар реакциялардан ибарат болып, бунда турақсыз бир неше аралық затлар пайда болады. Бул аралық затларды хәмме ўақыт ажыратыўға болмасада, олардың барлығын түрли усыллар

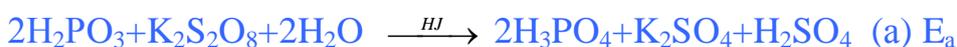
пенен анықлау мүмкін. Металл (М) катализаторлар қатнасында аммиакты бөлеклеу үшін төмендегі механизм ұсыныс етілген:



Сонлықтан, бұл реакцияда металл нитрид (MN) аралық зат (бирикпе) пайда болғанлығы тәжірибеде дәлилленген. Майдаланған Cu, Pd, Fe, Co, Ni, Ag металлары ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) араласпасын сууға айландыру реакциясында катализатор болады. Бірақ бұл металларда катализаторлық қасиеті тек олардың оксидлери, водород пенен қайтарылуы мүмкін болған температурадан жоқары температурада көринеді. Бұл көз-қараслардан ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) араласпаның металл катализаторлар қатнасында суу пайда қылу реакцияси избе-из баратуғын оксидлениу – қайтарылу реакциялардан ибарат деген жуу мақ шығарылған.

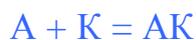


Метафосфит кислотаның калий персульфат пенен оксидлениу реакциясында HI – кислотасы катализатор ұазыйпасын орынлайды. Бұл реакция катализатор жәрдеминде төмендегі басқышлар менен барады:



Бұл избе-из баратуғын (б, в) реакциялардан, хәр қайсысы – (а) реакция активлениу энергиясынан киши болады. $E_a = E_б + E_в$: Сонлықтан, (б, в) реакциялар улыу ма (а) реакцияға салыстырғанда тез барады. Бұл катализдің химиялық теориясы. Мысалы:

а) $A + B = C$ реакцияси K катализатор қатнасында баратуғын босын, бул реакция төмендеги басқышлар менен барады.



б) Бул AK аралық бирикпе екинши компонент пенен актив комплекс пайда қылады:



в) Актив комплекс бөлекленип (C) өнімди пайда қылады:

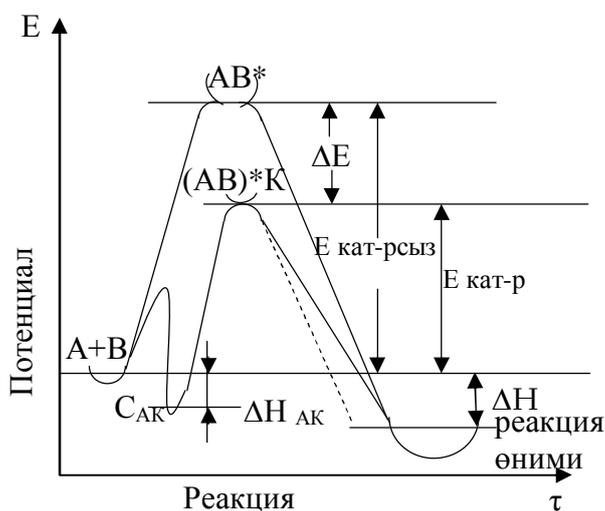


Егер катализатор қатнасысыз пайда болған актив комплекс, катализатор жәрдеминде пайда болған актив комплексине өткенде ыссылық ажралса, яғный,



экзотермик болса, катализатор жәрдеминде активлениу энергиясы $-\Delta E$ ге кемейеди эндотермик болса $+\Delta E$ артады (3-сүүрет).

$$E = E_{\text{некат}} - \Delta E \quad E_{\text{некат}} = E + \Delta E$$



3-сүүрет. Катализатор хэм катализаторсыз реакциялардың барыу графиги.

1 – катализаторсыз баратуғын реакция

2 – катализатор қатнасында баратуғын реакция, яғный каталитик реакция

Егер бунда, мәселен, $T = 300^0\text{K}$ да, $\Delta E = 10000$ кал/моль болса, реакция тезлиги, $W = e^{-E/RT}$ болса, онда

$$W = (e^{-(E+10000)/RT}) / (e^{-E/RT}) = e^{-\Delta E/RT} = e^{-10000/1.98 \cdot 300} \approx 2.5 \cdot 10^8 \text{ яки}$$

$$W = 1 - (E+10000)RT/1-E/RT = 1^{-10000/1.98 \cdot 300} = 2,5 \cdot 10^8$$

Реакция тезлиги (W) катализатор қатнасында катализатор қатнаспағандағыға салыстырғанда $2,5 \cdot 10^8$ мәрте тез барады.

Кислота – тийкар катализи

Көпшилик реакциялар ушын H_3O^+ хәм OH^- ионлары катализатор болып есапланады. Демек, күшсиз кислота хәм тийкарлар каталитик активлиги $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$ мәнисине пропорционал.

Күшли кислота хәм тийкарларда болса олардың каталитик активлиги кислоталық функциясына H_0 (яки тийкарлық функция) байланысly. H_0 айырым уақытлары Хамме функциясы деп те аталады.

$$\text{H}_0 = -\lg h_0; h_0 = [(\text{АН}_3\text{O}^+)/(\text{АН}_2\text{O})] \cdot (\text{YA}/\text{YАН}^+)$$

YA , YАН^+ ионланбаған хәм ионланған тийкардың активлик коэффициенти. Суйылтырылған еритпедә $\text{АН}_2\text{O} = \text{YA} = \text{YАН}^+ \approx 1$ хәм демек, $\text{АН}_3\text{O}^+ \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ болады. Белгили кислота түрли концентрацияда түрлише H_0 мәниске ийе болады. Түрли кислота бир түрли H_0 мәниске тең каталитик активликке ийе болады.

$$\text{pK} = \text{A} - \text{H}_0, \text{ A} - \text{const (турақлы сан)}$$

Тәжрийбелердің көрсетиуинше, белгили орталықта $(\text{YA}/\text{YАН}^+)$ қатнас A ның тәбиятына байланысly емес.

Сондай етип, h_0 - мәниси тийкарынан орталық жағдайына байланысly. h_0 - мәниси қанша көп болса, $\text{АН}^+/\text{A}$ қатнас мәниси хәм сонша көп болады, яғный белгили тийкар протонласқан болады. Сондай етип, h_0 - мәниси орталық протон бериу қәбилетин характерлейди, сонлықтан h_0 ди орталық кислоталығы деп атайды.

Егер реакция араласпаға кислота менен бирге сол кислота дузы қосылса, каталитик эффект артады. Дуз тәсиринде кислотаның

диссоциацияның кемеіуі нәтижесінде водород ионлары азайып каталитик активлик кемеіуі керек.

Бул жағдай екілемши дуз эффекти деп аталады. Кислотаға усы кислота дузы қосылғанда анион көбейеди, демек кислота анионы да катализатор болып табылады.

Екинши дуз эффекти

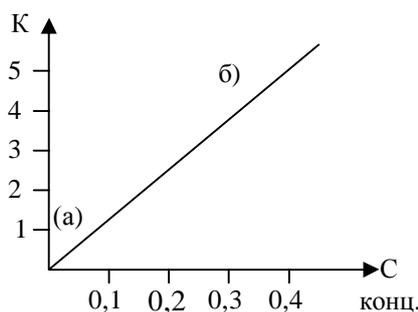


K_c – күшсиз кислота электролитик диссоциацияси

а)
$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

б) болған A_1^- дуз қосылса, K_c көп болады, яғный

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-][\text{A}_1^-]}{[\text{HA}]}$$



4-сүүрет. Диссоциацияның коэффициентінің зат концентрациясына байланыслығы

Реакцион араласпаға кислота менен бир қатарда басқа кислота дузы қосылғанда каталитик эффект артады. Бул жағдай бірлемши дуз эффекти деп аталады. Бул жағдайға себеп дуз қосылғанда еритпениң ион күши артады. H_3O^+ термодинамик активлиги артады, актив массалар нызамына тийкарланып тезлик артады.

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-][\text{A}_1^-]}{[\text{HA}]}$$

ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ

Гетероген каталитик процесслерде көбінше катализатор қатты зат, реагентлер болса сұйық яки газ (пуў) болады. Процесс фазалар шегарасында барады, сонлықтан катализ тийкарынан избе-из баратуғын процесслерден ибарат болып, олар;

Дәслепки затларды катализатор бетине алып келиў.

Катализатор бетинде молекулалардың жайласыўы хәм деформацияланыўы.

Катализатор бетине адсорбцияланыў.

Катализатор бетиндеги реакциялар.

Реакцияда пайда болған заттың десорбцияланыўы.

Пайда болған заттың катализатор бетинен алып кетилиўи хәм актив орайлардың бос қалыўы.

Бул процесслердин қайсы бири әсте барса улыўма процесс тезлиги усы басқыш тезлигине тең болады. Бул басқыш шегаралаўшы (лимитлеўши) басқыш деп аталады. Әдетте, екинши басқыш (кинетик тараў) шегаралаўшы болыўға умтылады. Қайсы басқыш шегаралаўшы болыўы катализатордың қәсийетине (активлигине) хәм реакция жағдайына байланысly.

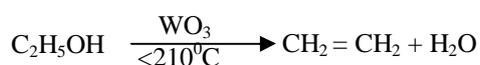
Катализатор активлигине түрли факторлардың тәсири

Температураның тәсири. Каталитик реакцияның өнимине салыстырғанда Вант-Гофф изохора – изобара теңлемеси, бул теңлемеден шығатуғын жуўмақлар өз күшин сақлап қалады. Бирақ температура катализатордың активлигине тәсир көрсетеди. Хәр бир катализатор қурамы хәм ислеў жағдайына қарап, белгили реакция ушын белгили температура шегарасында ең көп активликке ийе болады.

Әдетте, катализатор қанша актив болса, оның төмен температурадағы активлиги сонша көп болады хәм температураның катализатор активлигине тәсири азырақ сезиледи. Температураны катализатордың нормал ислеитиўын ис температурасынан асыўы оның активлигин кемейтеди хәм оны пассив етип қояды. Катализатор бетинде кокс хәм смолалар пайда болып, оны

зәхәрлейди. Соның үшін каталитик реакцияларда температураның өзгерип турыуы әсиресе, хәдден тыс асып кетиуи катализатор үшін зыян. Сонлықтан, реакция нәтийжесинде, әсиресе экзотермик реакцияларда шығып атырған ыссылықтың керексиз бөлеги реакция орталығынан алып тасланады.

Катализатор белгили температурадан төменде онша активлик көрсетпейди. Мәселен: көк реңли вольфрам оксиди 210°C дан төмен температурада этил спиртинен этилен пайда болыу реакциясын онша тезлетпейди.



Вант -Гофф теңлемеси:

$$P_{\text{осм}} = \frac{n}{V} R \cdot T$$

болса, изохора, яғный көлем өзгермей баратуғын реакциялар үшін $T_{\text{га}}$ байланыслы болады.

$P_{\text{осм}}$ = осмотик басым,

$n \cdot V$ көлемдеги заттың дийуал бетине урылатуғын молекулалар саны.

R = универсаль газ турақлысы 1,987 кал/моль град.

T = абсолют температура, $^{\circ}\text{K}$

Газдың парциал басымы – P деп, газ араласпасында газлерден тек биреуин қалдырып басқасын шығарып алғанда өзгерип қалатуғын газ басымына айтылады хәм төмендегише жазылады:

$$P_i = \frac{M_i R T}{\mu_i V}$$

V хәм T – араласпаның көлеми хәм температурасы.

μ_i – i -ши газдың молекуляр массасы.

M_i – газдың массасы.

R – Больцман турақлығы.

Температура минимум жумыс температурасынан асқанда катализатордың активлиги үзликсиз арта бермейди, бирақ белгили

температурадан кейін катализатор активлиги өзгермес болып қалады. Бул жағдай гидрогенлеу, гидрокрекинг, гидротазалау, гидроизомеризация реакцияларында көп ушырайды.



5– сүүрет. Катализатор активлигиниң реакция температурасына байланыслығы.

Катализаторлардың активлиги көринетуғын минимум температураға, катализатордың қандай усулда таярланғанлығына хәм реакцияның механизмине байланысly.

Басымның тәсири

Басым өзгеріуі менен каталитик реакциялардың өними, Ле-Шателье принципине бойсынады. Бірақ гетероген каталитик реакцияларда процесстиң биринши басқышы адсорбцияланыу болғанлығы ушын басым өзгеріуі менен реакция тезлиги, катализатордың активлиги хәм өзине сай тәризде өзереді.

Гетероген каталитик реакциялар эффектив концентрация орталықтағы газлердиң парционал басымына емес, ал олардың катализаторларға адсорбцияланған концентрациясына тең болғаны хәм адсорбцияланыу тойынғанша концентрация артып барыуы себепли тойыныу басым артыуы менен реакцияның тезлиги хәм артып барады. Соның ушын басым өзгеріуі тек молекулалар санына өзгеріуі менен баратуғын реакцияның (мәселен, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$) тезлигине емес, хәтте молекула саны өзгерместен баратуғын реакциялардың тезлигин хәм өзгертеді. Адсорбцияланыу , тойыныу

басымынан соң бетіндегі концентрация өзгермегенлігі үшін жоқары басымда реакция тезлігін өзгертпейді.

Басым өзгеріуі менен реакция тезлігі өзгеріуінің характери түрліше болыуы мүмкін. Сонлықтан, тууры сызық нызамы тийкарында, бірақ көбинше өзине сай тәрізде өзереді.

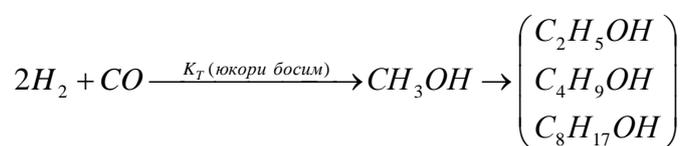
Сонлықтан басым өзгеріуі реакцияның бағдарында өзгертиріуі мүмкін. Водород пенен углерод(II) оксид арасында баратуғын реакция бұған мысал болады. Нормал басымда реакцияның тийкарғы өними метан болады. Реакция оксид катализатор (Ni яки Co) қатнасында жоқары басымда алып барылса, метил спирт, жүдә жоқары басымда болса жоқары молекулалы спиртлер пайда болады.

1. $3H_2 + CO \rightarrow CH_4 + H_2O$ егер темир катализаторы ислетилсе $CH_4 + CO_2$ пайда болады.

2. $2H_2 + CO \xrightarrow{K} CH_3OH$ бул реакцияда никель хәм кобальт катализаторлары қолланылады.

Катализатордың майдаланыу дәрежесінің тәсири

Белгили муғдардағы катализатор бөлекшелерінің өлшеми майдаланған сайын оның бети артып барады, нәтийжеде оның активлігиде артады. Екинши тәрептен бөлекшелер киширийген сайын реагентлердің диффузияланыуы азайып барады, бул болса катализатор активлігінің кемейіуіне алып келеді.



Катализатор ретінде ZnO хәм ZnO·CuO·Cr₂O₃ қолланылады. Хәзир уақытлары Ag/тасыушы (пенза, алюмосиликат хәм баска) жоқары температураға шыдамлы катализаторлар қолланылады.

АДАБИЁТЛАР

1. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии. Л. Госхимиздат, 1961, 807с.
2. Султанов А.С. Химическая теория катализа Д.И. Менделеева и дальнейшее ее развития. Ташкент., АН УзССР, 1961. 100с.
3. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М. МГУ, 1961, 551с.
4. Каталитическая переработка углеводородного сырья/ А.С. Султанов, А.К. Хасанов, А.С. Сафаев и др./ вып. 2, М. 1965 с.3-14.
5. Бреслоу Р. Механизмы органических реакций. М. Мир. 1968. 280с.
6. Крылов О.В. Катализ неметалами. Л. «Химия», 1967. 240с.
7. Ройтер В.А. Голодец Г.И. Введение в теории кинетики и катализа. Киев. 1971.
8. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск, «Наука» 1971. 152с.
9. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М. «Химия», 1973, 191с.
10. Бремер Г., Вендландт К.-П. Введение в гетерогенный катализ. М. «Мир», 1981, 359с.
11. Успехи гетерогенного катализа в химии гетероциклических соединений. А.Н. Латвийской ССР, Рига, Занятие, 1984. 175с.
12. Гельбштейн А.И., Аветисов А.К. Катализ в технологии органических производств. Хим. пром-сть. 1979. 11, с. 653.
13. Слинько М.М. Кинетика и катализ. 1995. т. 36. №6 с. 930.
14. Андреев Л.С., Круглова Л.Э., Хаджиев С.Н. и др. //Химия и технология топлив и масел. 1991. №12. С. 25.
15. Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 1989. том. 40, №5. с. 752.
16. Мухленов И.П. и др. Технология катализаторов Под. ред. проф И.П. Мухленова. – Л.: Химия, 1979. -328с.
17. Бремер Г., Вендландт К.П. Введение в гетерогенный катализ. -М.: Мир, 1981. -359с.

18. Успехи гетерогенного катализа в химии гетероциклических соединений. Сб. трудов. -Рига: Занятие, 1984. -175с.
19. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. -М.: Мир. 1973. -383с.
20. Мастрс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир. 1983.
21. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир. 1984.
22. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука 1986.
23. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования упорядоченной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2-ое изд. 2004. 442 с.
24. Дизисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск. Наука 1983. 380 с.
25. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия. 1991. 240 с.
26. Промышленный катализ в лекциях. №1, №2 2005 / Под ред. проф. А.С. Носкова. М.: Колвис. 2005 №1-136с, №2-128 с.
27. Основы химической технологии: Учеб. для студентов / Под. ред. проф. И.П. Мухленова М.: Высш. шк. 1991. 463 с.
28. Промышленный катализ в лекциях №1 и №2 //Под. ред. проф. А.С.Носкова. М.Колвис. 2005. №1-136с. №2-128с.
29. <http://www.chem.msu.su.ru>
30. <http://chem.kstu.ru/butlerov>
31. <http://goodgoods.ru/shop/book.html>
32. <http://www.edu-all.ru/pages/specall>
33. <http://www.astu.org/education/institutes>
34. <http://www.rusoil.net/russian/science/book1>
35. <http://licenzirovanie.narod.ru/>