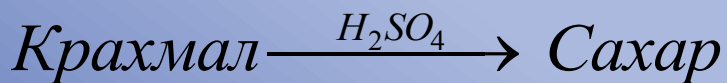



Катализ кислотами и основаниями


Катализ кислотами имеет самые глубокие исторические корни.


Впервые на примере реакции Кирхгофа дано объяснение ускорения реакции кислотой исходя из химических принципов (1812 г.).




ЛЕКЦИЯ 1. Исторические корни катализа.

1480 год – Первая документированная дата о «необычном» явлении. 1552 год:
 Спирт $\xrightarrow[\text{масло}]{\text{Купоросное}}$ Эфир

1669 год – Иоганн Иоахим Бехер (1635 – 1685 гг.):
 Спирт $\xrightarrow[\text{трубка}]{\text{Глиняная}}$ "Маслородный газ" $\xrightarrow[\text{масло}]{\text{Купоросное}}$ "Масло"

1759 год – Карл-Вильгельм Шееле (1742-1786 гг.):
 Спирт + Уксус $\xrightarrow[\text{трубка}]{\text{Глиняная}}$ Фруктовая эссенция

1793 – Никола Клеман (1779-1841 гг.) и Шарль Дезорм (1777-1862 гг.):
 Сера + Воздух + Вода $\xrightarrow[\text{оксид азота}]{\text{Красный}}$ "Купоросное масло"

Катализ в нефтепереработке

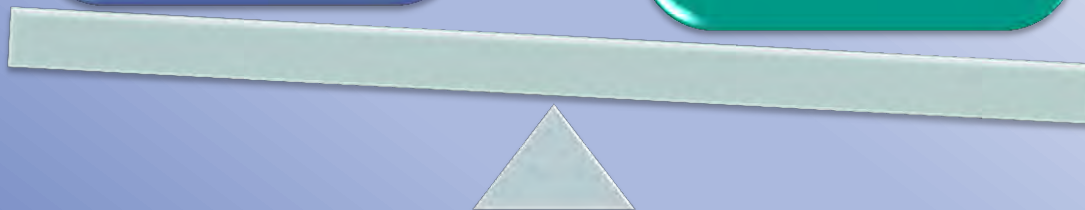
Классификация

Гомогенные

минеральные кислоты, щелочи, органические кислоты и основания, галогениды металлов и неметаллов, гетерополикислоты и суперкислоты в растворах

Гетерогенные

алюмосиликаты, цеолиты, минеральные кислоты и основания на носителях, оксиды металлов, ионообменные смолы, твердые гетерополикислоты и суперкислоты



Определение кислоты и основания

по Бренстеду

- **Кислота** – вещество, способное выступать донором протона.
- **Основание** – вещество, способное выступать акцептором протона.



AH и A⁻ – сопряженные
кислота и основание

по Льюису

- **Кислота** – вещество, способное выступать акцептором пары электронов.
- **Основание** – вещество, способное выступать донором пары электронов.



A – кислота
B – основание

Определение кислотности

а) *Сила* протонной кислоты:

$$K_a = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[AH]}$$

б) *Кислотность разбавленных* протонных кислот:

$$pH = -\lg a_H \approx -\lg [H^+]$$

в) *Кислотность концентрированных* растворов кислот:

$$H_0 = -\lg \left(a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) = pK_{BH} - \lg [BH]/[B]$$

Шкала кислотности

Кислоты		Основания	
Суперкислоты	Обычные кислоты	Обычные основания	Супероснования
-12		7	26

NB: При гомогенном катализе активным центром в большинстве случаев является **протон**.

Свойства протона

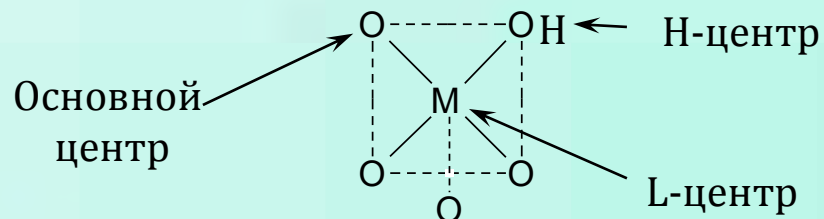
- ❖ Сверхмалый размер и масса;
- ❖ Способность образовывать водородные связи.

Следствия:

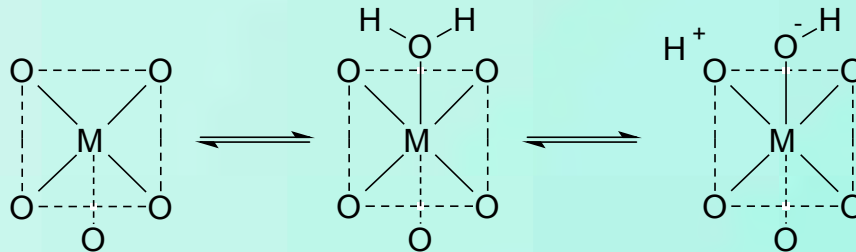
1. Возможен перенос по туннельному механизму;
2. Аномально высокая подвижность (до 10^{-4} см²/с), обеспечивающая скорость присоединения до 10^{11} л/моль·сек);
3. Отсутствие стерических затруднений для переноса.

Гетерогенный катализ кислотами и основаниями

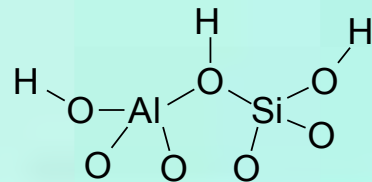
1. Одновременно содержатся кислотные и основные центры, как бренстедовские, так и льюисовские.

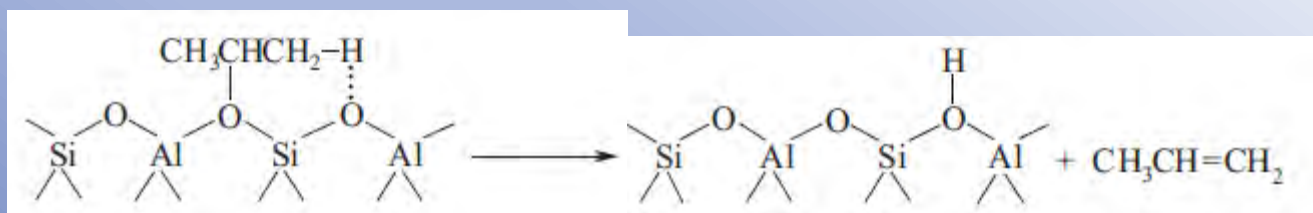
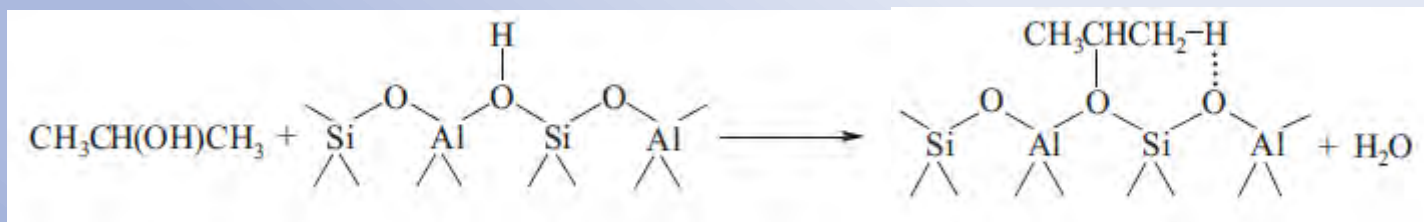
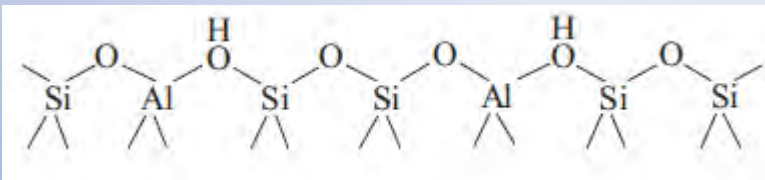


2. Важную роль в формировании АЦ играет вода.

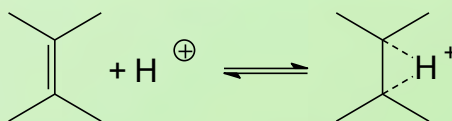


3. Кислотные свойства смешанных оксидов неаддитивны.

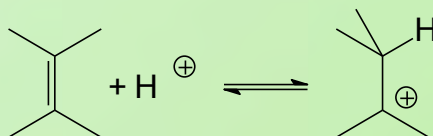




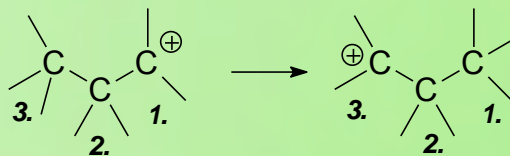
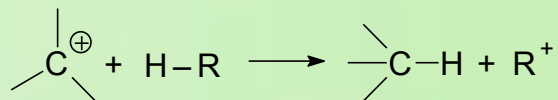
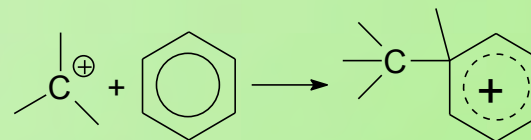
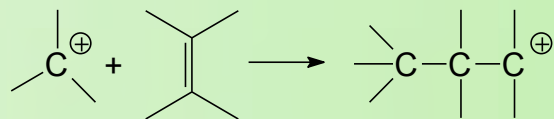
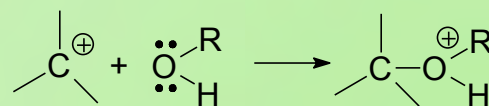
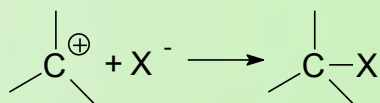
❖ π - КОМПЛЕКС



❖ карбениевый ион



Реакции карбениевого иона:



Катализ кислотами и основаниями Льюиса

Кислоты: Al(III); AlCl₃; AlBr₃; AlF₃; ZnCl₂; BF₃ и т.п.

Основания: F⁻; I⁻; R₂O; R₂S; R₃N и т.п.

Шкалы силы кислот и оснований Льюиса

- ❖ **Качественная** — Концепция жестких и мягких кислот и оснований (КЖМКО).
- ❖ **Количественная** — не существует единой шкалы силы апротонных кислот и оснований, аналогичной рK_a, что ограничивает возможность предвидения каталитического действия. Существует метод количественной оценки по величине K_{равн} процесса:

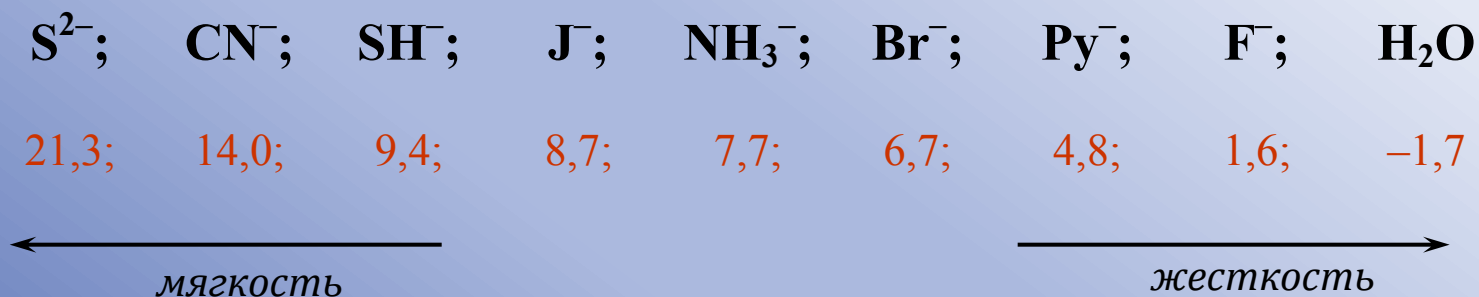


Катализ кислотами и основаниями Льюиса

Концепция ЖМКО

Жесткие кислоты	Промежуточные	Мягкие кислоты
H^+ ; Li^+ ; Na^+ ; Be^{2+} ; Mg^{2+} ; Al^{3+} ; Sc^{3+} ; Cr^{3+} ; Ti^{4+} ; Th^{4+}	Fe^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+}	Cu^+ ; Ag^+ ; Au^+ ; Hg^+ ; Pd^{2+} ; Pt^{2+} ; Tl^{3+} ; атомы переходных металлов

Жесткость оснований по CH_3Hg^+ шкале



Гетерогенный катализ кислотами и основаниями

4. Большие возможности изменения кислотно-основных свойств путем модифицирования.

пример: Al – Si – O

- ❖ *введение Cl^- или F^- в координационную сферу Al;*
- ❖ *деалюминирование — **увеличивают силу кислотных центров;***
- ❖ *обработка раствором NH_4Cl с последующим прокаливанием — **увеличивают число H-центров;***
- ❖ *повышением температуры термообработки увеличивают соотношение количеств L-/H-центров;*
- ❖ *специальное “отравление” центров для регулирования их силы (катионный обмен, адсорбция пиридина и т.п.).*

ЛЕКЦИЯ 3. Гетерогенный катализ кислотами и основаниями

5. При определении количества и силы центров индикаторным методом надо учитывать возможность существенного влияния стерического эффекта
6. При катализе гораздо чаще встречается согласованный механизм, поэтому говорят о бифункциональном катализе (например, “Н-/-O” катализ; “Н-/-L” катализ и т.п.)
7. Зависимость скорости реакции от силы центров выражена менее четко, чем в случае гомогенного катализа:
 - ❖ *набор центров*
 - ❖ *в жестких условиях сильные центры быстро отравляются*
 - ❖ *большой вклад бифункционального катализа*

Закономерности гетерогенного КО катализа

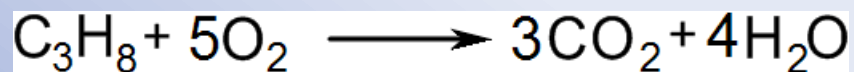
Минимальная сила протонных центров, необходимая для некоторых реакций



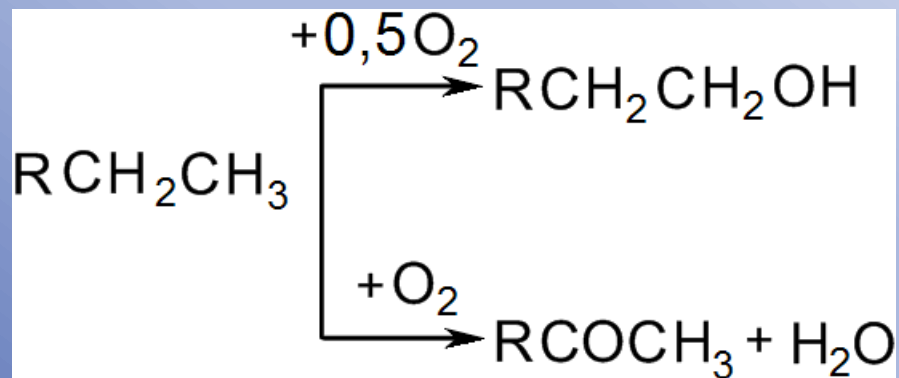
H_0	Реакция
$< +4$	Дегидратация спиртов
$< +1$	Цис-транс изомеризация
< -6	Миграция двойной связи
< -12	Скелетная изомеризация, крекинг алкилароматики
< -16	Крекинг алканов

Классификация реакций окисления

ПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ



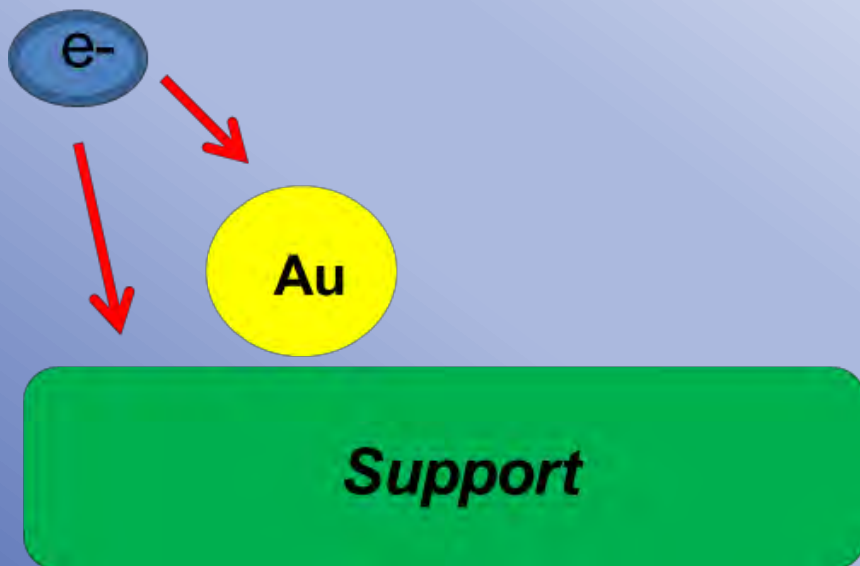
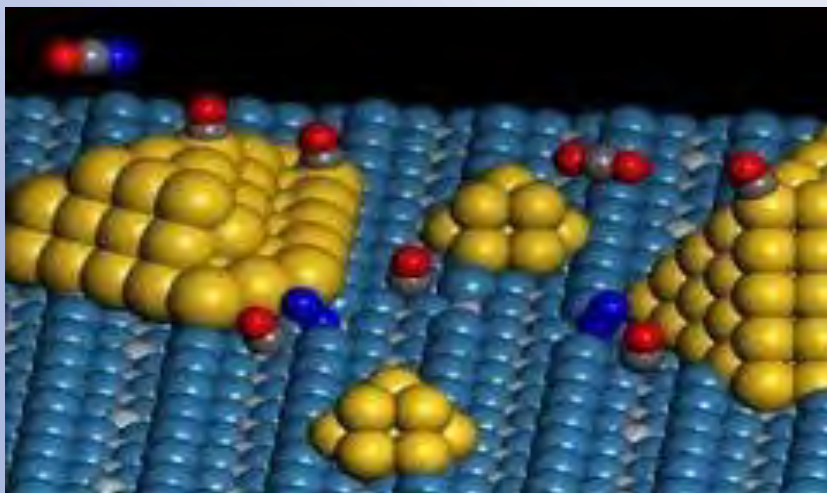
НЕПОЛНОЕ (СЕЛЕКТИВНОЕ) ОКИСЛЕНИЕ



Гетерогенно-каталитическое окисление-восстановление

Редокс катализаторы

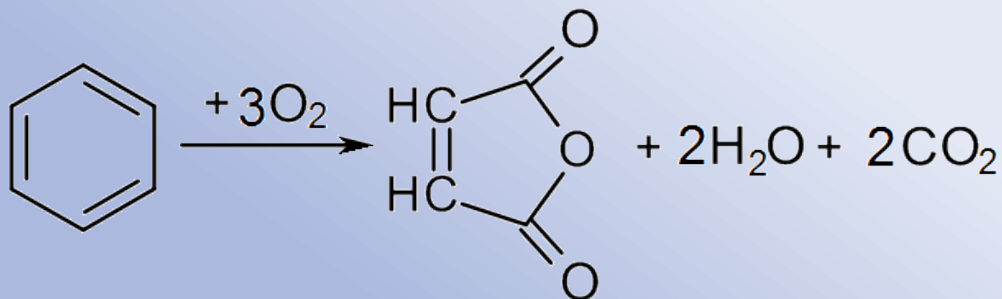




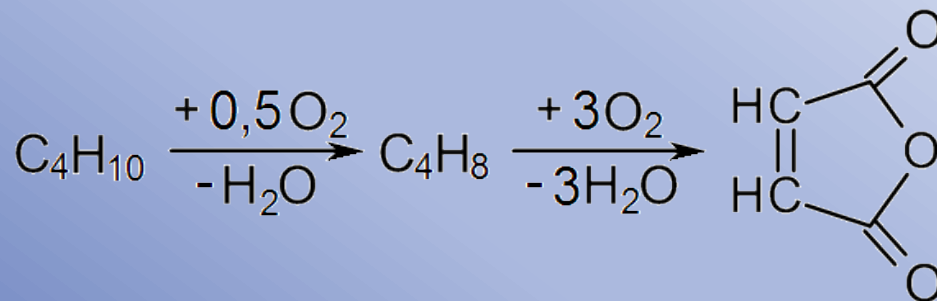
Гетерогенно-каталитическое окисление

Производство малеинового ангидрида

1 Парофазное окисление бензола



2 Парофазное окисление бутенов или бутанов



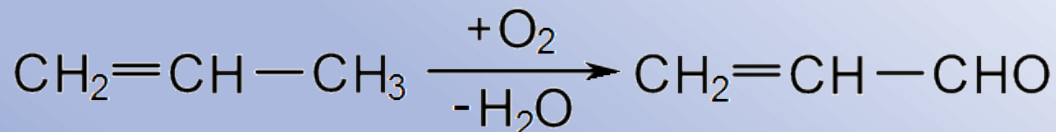
Катализатор: 3,8% V_2O_5 + 1,6% MoO_3 на Al_2O_3



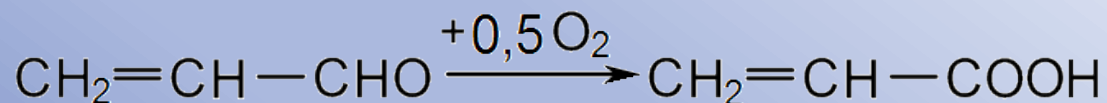
Гетерогенно-каталитическое окисление

Окисление олефинов по насыщенному углеродному атому с сохранением двойной связи

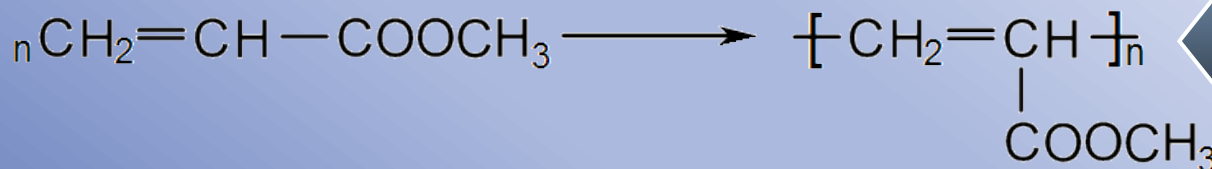
Получаемые продукты



акролеин



акриловая кислота



полиметилметакрилат
(оргстекло)

Cu_2O (0,1-1,5%) на Al_2O_3 или бронзе

КАТАЛИЗАТОРЫ

$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$,
промотор - теллур

