Влияние катализаторов на реакционную систему на примере синтеза Фишера-Тропша

Работу выполнила ученица 10 Б класса
«Лицея №22 «Надежды Сибири»
Кононова Людмила

Цель

Установить, как катализаторы влияют на протекание и продукты реакции

Задачи

1.Рассмотреть, что такое катализатор и его влияние на реакцию.

2.Изучить механизм процесса Фишера-Тропша.

3.Предложить каталитические системы, продукты в которых изменяются в зависимости от условий проведения.

4.Описать механизмы, объясняющие различия в протекании реакций.

Влияние катализатора на протекание реакций

Катализатор - вещество, которое повышает скорость химической реакции, но само в ней не расходуется.

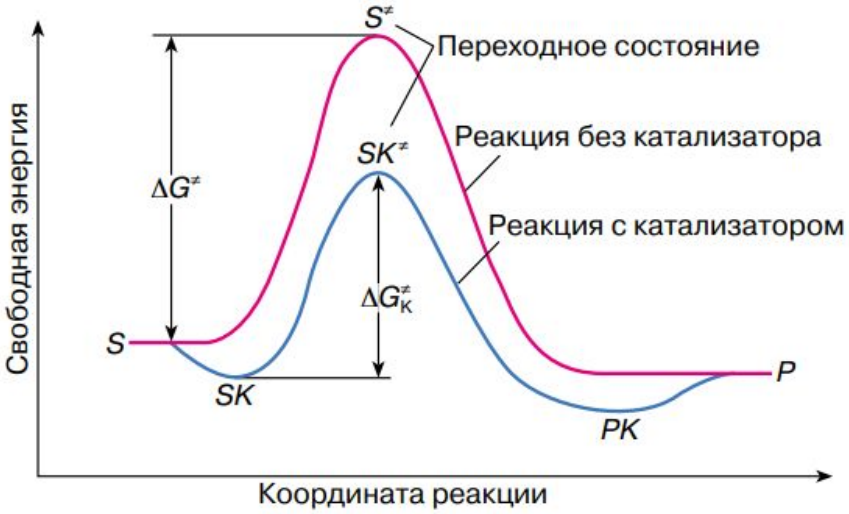


Рис. 1. Изменение свободной энергии Гиббса в некаталитической и каталитической реакциях

[1]

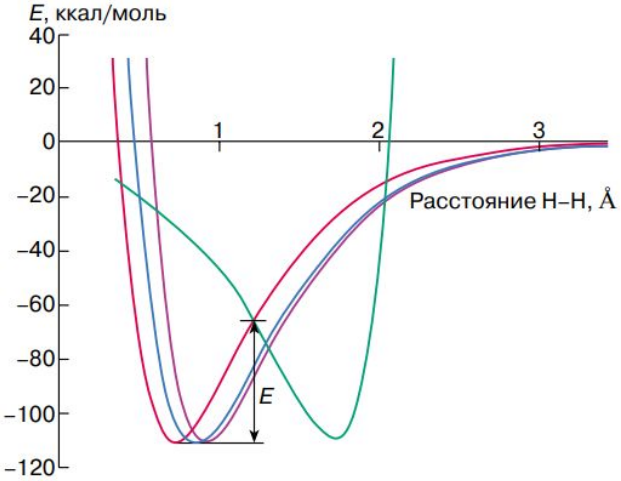
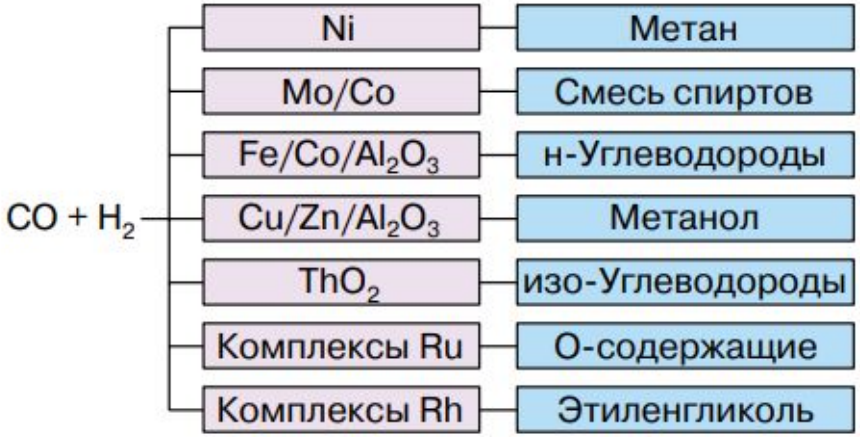


Рис. 2. Взаимодействие H_2 и CO. Справа изображена потенциальная кривая CO (зеленая), с которым взаимодействует возбуждаемый катализатором H_2 (левые потенциальные кривые). Красным цветом обозначена кривая невозбужденного реагента (H_2). Фиолетовая кривая – результат увеличения равновесного расстояния, синяя – увеличение равновесного расстояния и изменение силовой постоянной

Основные типы катализаторов в кислотно-основных процессах

Кислота по Бренстеду (HCl, H_2SO_4 , ROH,) – вещество, способное отдать протон, а основание (OH^- , NH_3 , RO^-) – принять. Кислота по Льюису (BF_3 , $AlCl_3$) – вещество, способное принять пару электронов, а основание (NH_3) – отдать.

Реакция Фишера-Тропша



[1]

Механизм реакции Фишера-Тропша

1) адсорбция реагентов на поверхности катализатора,

2) образование активных частиц,

3) рост углеводородной цепи,

4) обрыв цепи,

5) десорбция продуктов с поверхности катализатора,

6) вторичная адсорбция продуктов на поверхности катализатора,

7) вторичные, побочные реакции.

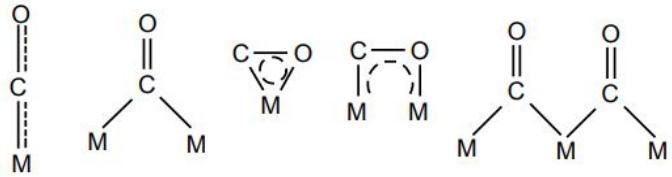
[2]

Адсорбция реагентов на поверхности катализатора

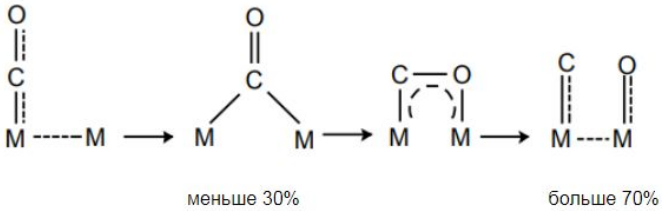
$H_{2,газ} \rightarrow H_{2,\ адс}$
$H_{2,газ} \rightarrow 2H_{адс}$

селективность определяется адсорбцией CO

1.ассоциация



2.диссоциация



[2]

Диссоциация CO на разных металлах происходит при разных температурах. Так, на Fe, Mn, Cr, Mo, W монооксид углерода диссоциирует уже при комнатной температуре, на Co, Ni, Ru, Rh и Os ó ниже 200 °C, а на Cu, Pt и Pd ó выше 300 °C. Рис. 1 иллюстрирует характер адсорбции CO на переходных металлах.

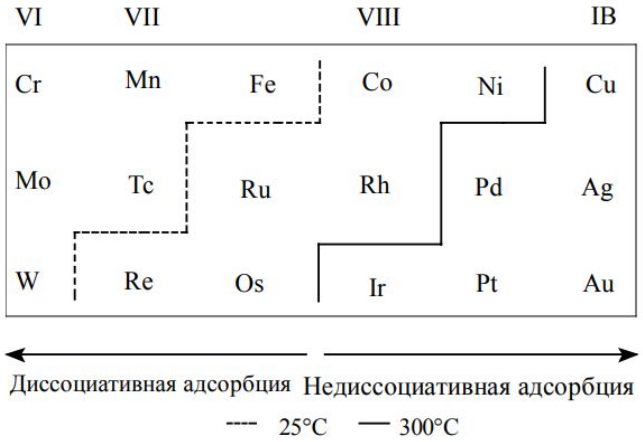


Рис. 1. Характер адсорбции CO на переходных металлах

[4]

Общий вид сорбции

Вероятность протекания реакций (3) и (4) и соотношение их скоростей определяются природой металла, обуславливающей реакционную способность кислорода по отношению к водороду и оксиду углерода.

$$CO \rightleftarrows CO_{адс} \rightleftarrows C_{адс} + O_{адс} \quad (1)$$

$$C_{адс} + M \rightleftarrows M_2C \quad (2)$$

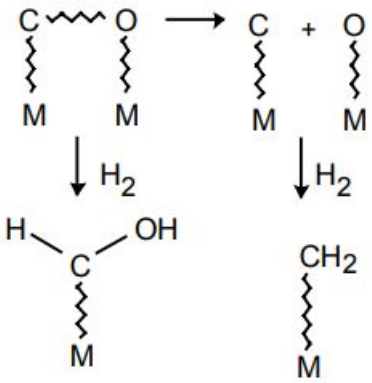
$$O_{адс} + 2H_{адс} \rightleftarrows H_2O \quad (3)$$

$$O_{адс} + CO_{адс} \rightleftarrows CO_2 \quad (4)$$

[2]

Образование активных частиц

На каталитической поверхности содержится целый ряд активных частиц (C, CO, CO_2, H_2O, O, H, H_2 и т.д.), которые могут одновременно сосуществовать и взаимодействовать между собой и с образовавшимися из CO и H_2 радикалами



[2]

Рост цепи

$$C_{n,адс} + C_{1,адс} \rightarrow C_{n+1,адс}$$

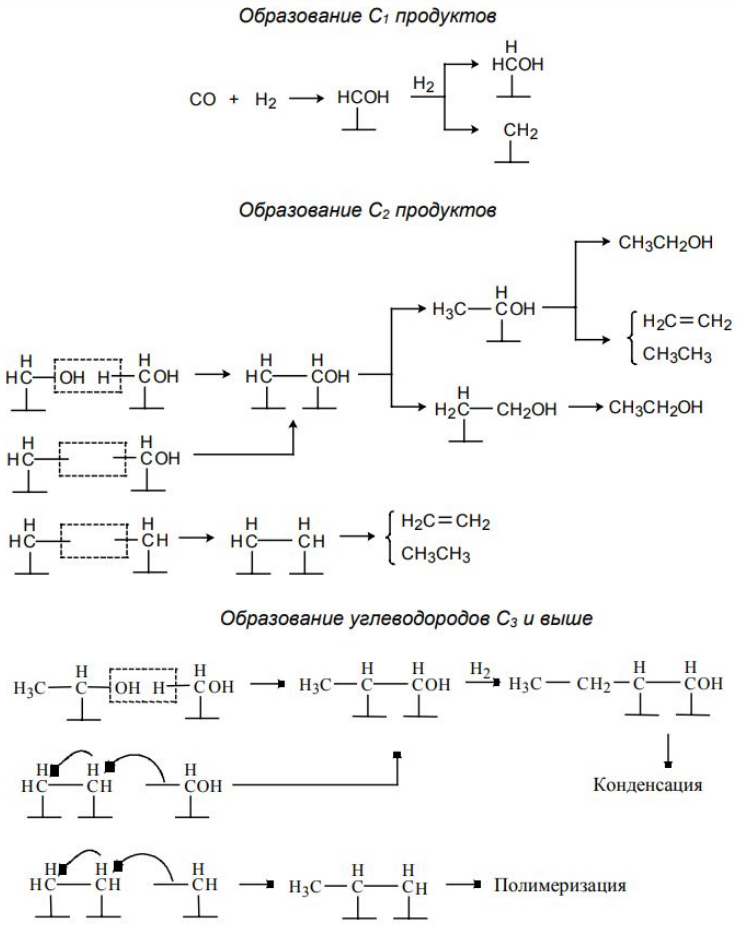
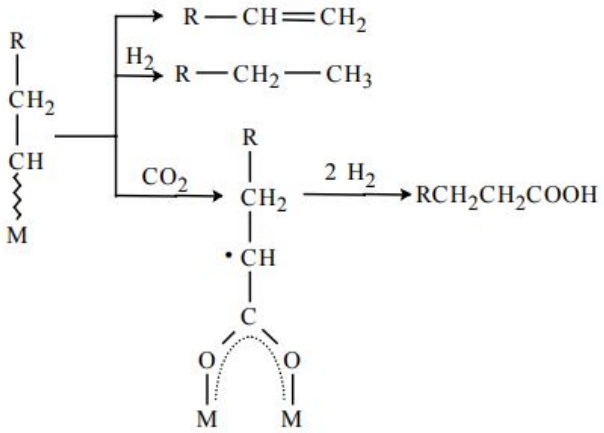


Рис. 2. Схема механизма процесса Фишера—Тропша по Башкирову

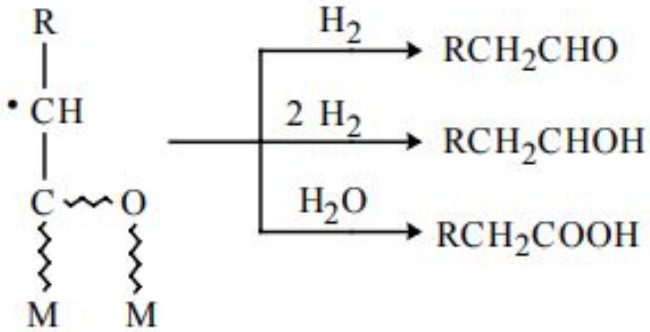
[2]

Обрыв цепи

Бексислородных соединений



Кислородосодержащих соединений



[2]

Десорбция продуктов

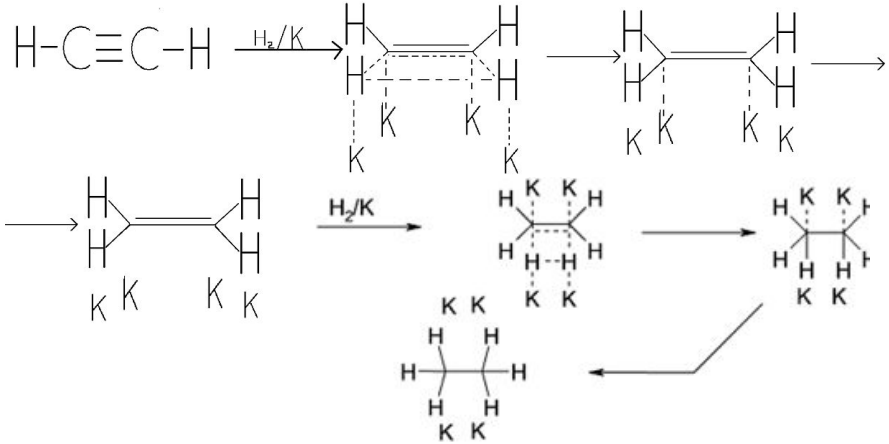
В каталитической системе десорбция вновь образующихся соединений затруднена из-за диффузии через слой ранее образовавшихся жидких продуктов. В результате продукты синтеза накапливаются внутри зерен катализатора, что увеличивает время контакта этих соединений с катализатором и способствует протеканию вторичных превращений.

[2]

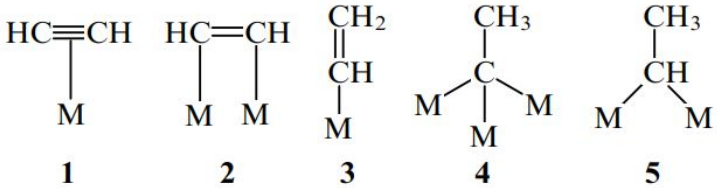
Реакция гидрирования алкинов

1. $CH{\equiv}CH + 2H_2 \xrightarrow{t^\circ,\ Ni} CH_3\text{-}CH_3$
2. $CH{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{t^\circ,\ Pd/Pb} CH_2{=}CH_2$

Механизм гидрирования алкинов



Вид частиц, сорбированных на поверхности катализатора



M — поверхность катализатора.

[3]

$$H_2PdCl_4 + H_2O + CaCO_3 \longrightarrow PdO/CaCO_3$$

$$PdO/CaCO_3 + HCO_2H \longrightarrow Pd/CaCO_3$$

$$Pd/CaCO_3 \xrightarrow{Pb(OCOCH_3)_2} \text{conditioned } Pd/CaCO_3$$

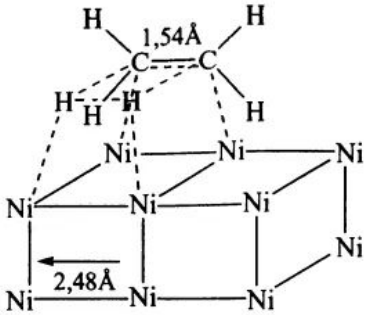
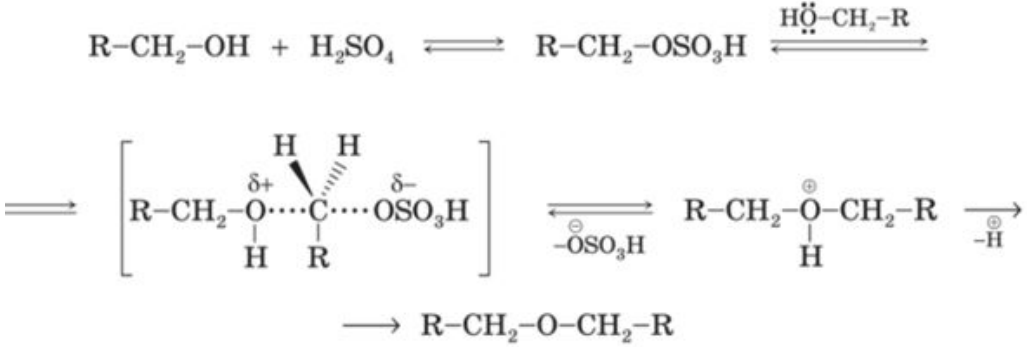


Рис. 10.2. **Схема каталитического гидрирования**

Реакция межмолекулярной дегидратации спиртов

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \xrightarrow[t<140^\circ C]{H_2SO_4} C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2O$$

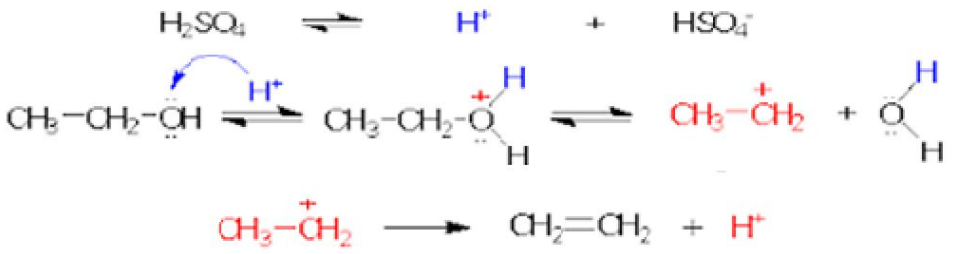
диэтиловый эфир

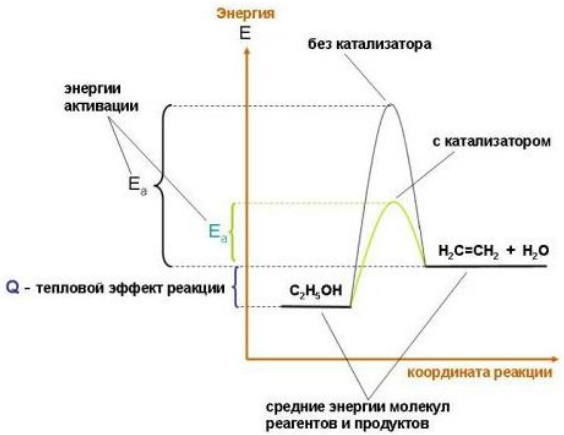


[3]

Реакция дегидратации спиртов в кислой среде

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[170\,°C]{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$





[4]

Заключение

Таким образом, нами был рассмотрен процесс Фишера-Тропша, а также предложены примеры реакций, в которых показано влияние природы катализатора/условий среды на механизм протекания реакции и состав продуктов. Мы демонстрируем, что, действительно, для подобных сложных процессов условия среды и катализатор оказывают значительное влияние, регулируя селективное протекание реакции по одному из возможных путей.

Источники информации

1. А. А. Кубасов «Почему катализатор ускоряет химические реакции» 2001г
2. А. Л. Лапидус, А. Ю. Крылова “О механизме образования жидких углеводородов из СО и H_2 на кобальтовых катализаторах” 1997г
3. В. В. Еремин “Химия 10 класс. Углубленный уровень” 2014 г.
4. А. В. Мануйлов, В. И. Родионов “Основы химии”Глава 9 Термохимия, скорость химической реакции и химическое равновесие §9.6 Катализ 1998 г

Спасибо за внимание

Требования к катализаторам

- постоянная высокая каталитическая активность,
- селективность,
- механическая прочность,
- термостойкость,
- устойчивостью к действию каталитических ядов,
- большая длительность работы,
- легкая регенерируемость,
- необходимые гидродинамические характеристики,
- невысокая стоимость.

Селективность изменяется из-за изменения электронных свойств и окружения активных центров катализатора (эффект лиганда).https://www.chem21.info/article/213685/

https://neftegaz.ru/tech-library/pererabotka-nefti-i-gaza/147532-katalizatory/

Именно от строения и устойчивости (или неустойчивости) промежуточных частиц зависит скорость любой реакции и выбор того или иного её направления.