

**Свойства катализатора.  
Промотирование и  
модифицирование**

? **Катализáтор** — химическое вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции.

? Эффективность использования катализаторов в химических реакциях существенно зависит от их характеристик(свойств). К ним относятся: активность, температура зажигания, селективность действия, устойчивость к ядам, пористость, механическая прочность , теплопроводность.

# АКТИВНОСТЬ

- Активность катализатора(A) называется мера ускоряющего воздействия его по отношению к данной химической реакции. Она определяется как отношение констант скоростей каталитической и не каталитической реакций:

- $$A = \frac{k_k}{k} = \frac{a_1 \exp(-E_k/RT)}{a_2 \exp(-E/RT)}$$

- Для тех случаев когда каталитическая и некаталитическая имеют один порядок и, следовательно, предэкспоненциальные коэффициенты в уравнении Аррениуса для них равны, активность катализатора определится как :

- $$A = \exp(-E/RT)$$

- Снижая энергию активации реакции, катализатор ускоряет ее на много раз. Так ,например, для реакции:



- $A = 3 * 10^{11}$ , то есть скорость реакции возрастает в сотни миллиардов раз.

- В большинстве случаев катализатор также снижает порядок реакции, при этом тем сильнее, чем выше его активность. Так, например, если порядок приведенной выше реакции без катализатора равен 3, то присутствию ванадиевого катализатора он составляет всего 1.8

# Температура зажигания

- Температура зажигания катализатора называется минимальная температура, при которой процесс начинает протекать с достаточной для технологических целей скорости. Чем выше активность катализатора, тем ниже температура его зажигания, то есть :

?

- $T_3 = \frac{K}{A}$

- Где: K- константа, зависящая от природы катализатора.

# Селективность(избирательность)

- Селективность катализатора называется его способность избирательно ускорять одну из реакций, если в системе термодинамически возможно протекание нескольких реакций. Для сложной параллельной реакции, протекающей по схеме:



- и включающей реакции  $A \rightarrow B$ ,  $A \rightarrow C$  которые характеризуются, соответственно, константами скорости и энергии, селективность по направлению  $A \rightarrow B$  определится как:

- $$\sigma = f \left( \frac{k_1}{k_2} \exp \left( \frac{E_2 - E_1}{RT} \right) \right).$$

- Из нее следует, что при некоторой температуре  $T$  можно путем подбора катализатора изменять разность  $E_2 - E_1$  и направлять процесс в сторону образования целевого продукта.

# Пористость катализатора

- ? Характеризует его удельную поверхность и, следовательно, влияет на поверхность контакта катализатора с реагентами. Для каталитических процессов большое значение имеет доступность поверхности твердого катализатора для реагирующих веществ, так как чем больше поверхность контакта, тем выше скорость превращения их в целевые продукты в единицу времени на том же катализаторе.
- ? Пористость катализатора определяется отношением свободного объема пор к общему объему катализатора и характеризуется удельной его поверхностью, то есть поверхностью, отнесенной к единице масс или объема катализатора. Современные катализаторы имеют весьма развитую удельную поверхность, достигающую  $10-100\text{ м}^2/\text{г}$

# Механическая прочность

- ? Мех. Прочность контактно массы должна быть такой , чтобы она не разрушалась под действием собственного веса в аппаратах с неподвижным слоем катализатора и не истиралась в аппаратах с движущимся слоем катализатора и аппаратах



# Устойчивость к контактным ядам

- ? Практическому использованию гетерогенно-каталитических процессов препятствует явление снижения активности катализатора в ходе процесса. Причинами этого явления:
  - ? -уменьшение активной поверхности катализатора при осаждении на нем пыли ил продуктов реакции;
  - ? -механическое разрушение катализатора;
  - ? -отравление катализатора каталитическими ядами.
- ? Отравлением катализатора называется частичная или полная потеря его активности под воздействие незначительного количества некоторых веществ(ядов). Контактные яды образуют с активированными центрами катализатора поверхностные хим соединения и блокирую их, снижая активность катализатора. Для каждой группы катализаторов существует определенные виды контактных ядов.
- ? Отравление катализатора может быть обратимым, когда контактные яды снижают активность кат временно, пока они находятся в зоне катализа, и необратимым, когда активность кат не восстанавливается после удаления контактных ядов из зоны катализатора. Контактные яды могут содержаться в реагентах, поступающих на каталитический процесс, а также образовываться в качестве побочных продуктов в самом процессе. Устойчивость в контактных ядах является важнейшим свойством катализаторов. Для удлинения срока службы контактных масс в хим процессах предусматривается стадия тщательной очистки реагентов от вредных примесей и операция регенерирования катализатора( например, выжигание высокоуглеродистой полимерной пленки, обволакивающей зерна катализатора, в процессах кат. Крекинга, нефтепродуктов, изомеризации и дегидрирования орг. соединений)



# Промотирование катализаторов

- ? Если при добавлении к катализатору вещества, не обладающего каталитическими свойствами, происходит увеличение активности катализатора, то такое явление называется **промотированием**, а сами вещества получили название **промоторов**.

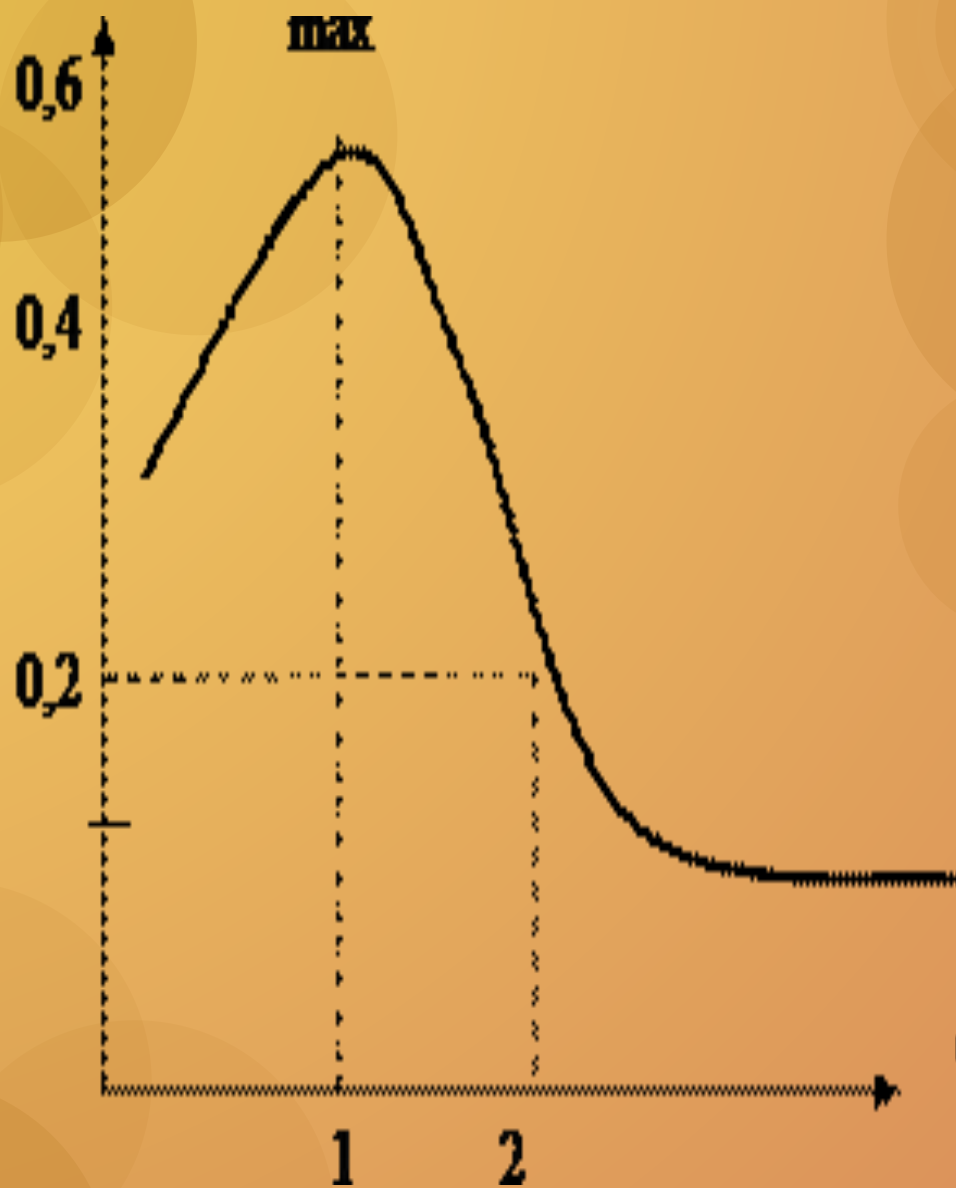
# Различают два вида (типа) промотирующего действия:

- ? 1) **Структурообразующее промотирование:** структурообразующие промоторы стабилизируют активную поверхность катализатора по отношению к нагреванию или каким-либо другим воздействиям. Их роль сводится к увеличению срока жизни микрокристаллической поверхности катализатора, неустойчивой за счет предотвращения термической рекристаллизации (укрупнения) кристалликов катализатора.
- ? Например, промотирование окисью алюминия  $Al_2O_3$  железного катализатора (приготовленный восстановлением  $Fe_3O_4$  при температуре  $550^\circ C$ , 100 атм) при синтезе аммиака. Добавление небольшого количества  $Al_2O_3$  вдвое увеличивает первоначальную активность катализатора и поддерживает ее в течении длительного времени. Роль  $Al_2O_3$  заключается в том, что он образует на поверхности кристаллов железа сетчатую пленку, препятствующую укрупнению.

## ? 2) Модифицированное промотирование

- ? Модифицирование катализаторов было открыто С.З. Рогинским в 1940 году. Оно заключается в том, что одни и те же добавки в зависимости от концентрации могут оказывать как отравляющее, так и промотирующее действие. Модифицирующие промоторы изменяют строение и химический состав активной поверхности катализатора. Их роль сводится к синтезу на поверхности катализатора активных центров новой химической не только активности, но и селективности катализатора.
- ? Например, активность катализатора  $WO_3$  при окислении изооктана изменяется в зависимости от добавок NaOH: при добавке 1% NaOH достигается максимальный каталитический эффект, при дальнейшем добавлении модификатора NaOH > 1% приводит к уменьшению активности катализатора ниже исходной.

**Активность  
катализатора**



**содержание NaOH, %**