

**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:



- $A = 3 \cdot 10^{11}$ , 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 в присутствии 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**.

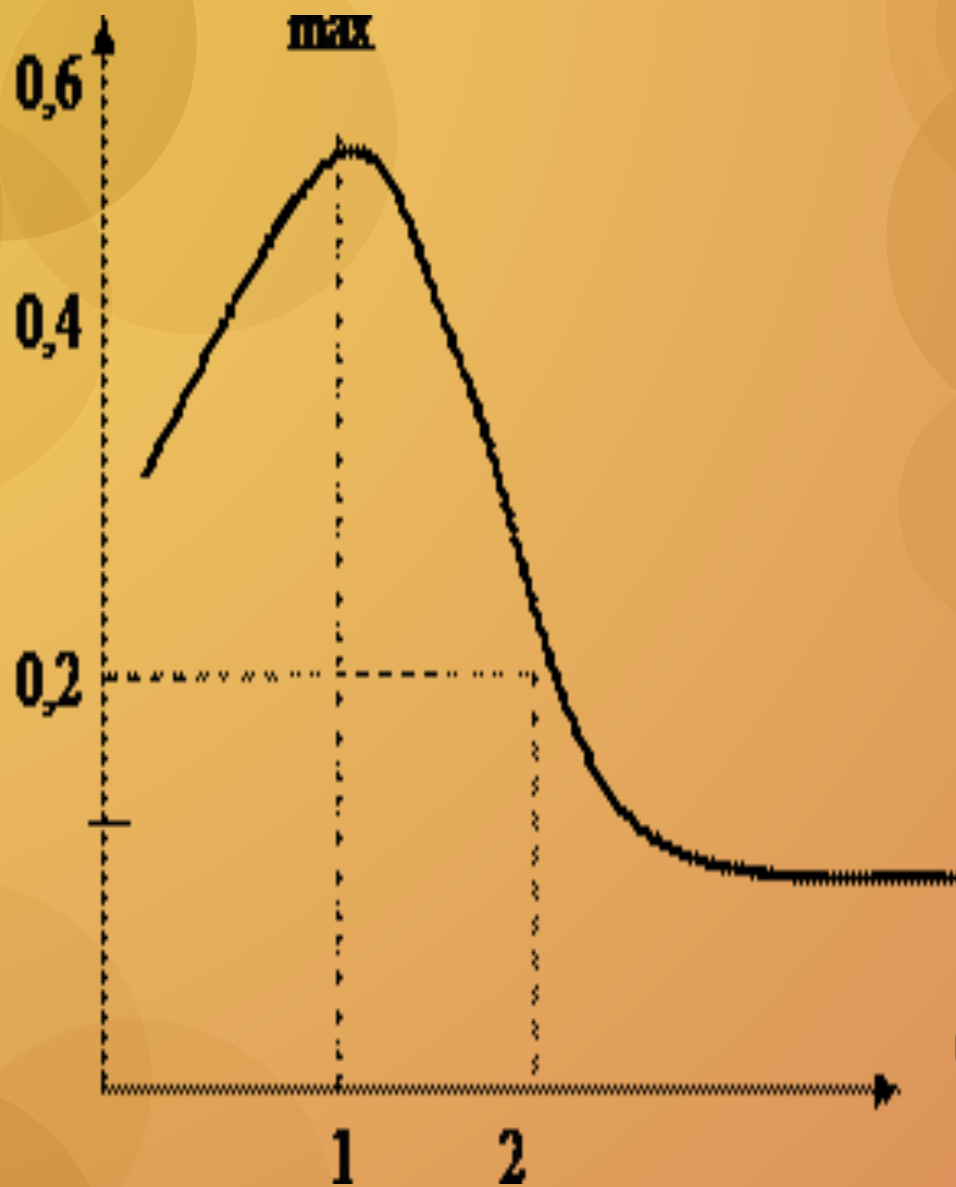
# Различают два вида (типа) промотирующего действия:

- ? 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, %**