

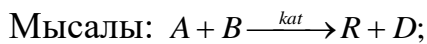
Дәріс 4. Катализаторларға қойылатын талаптар. Активтілік. Селективтілік. Каталитикалық уларға төзімділік. Промоторлер. Катализаторлардың улануы (металдық, бейметалдық, бифункционалды). Агломерация және бетті блоктау арқылы катализаторлардың дезактивациялануы. Катализаторда кокс түзілуіне негізделген уланудың кинетикалық моделі.

Катализдік процестердің оңтайлығы катализатор көрсететін негізгі қасиеттеріне тікелей байланысты:

- жоғары активтілік;
- селективтілік;
- термотұрақтылық;
- уатылуға тұрақтылық;
- кең меншікті бет;
- гидродинамикалық факторларға тұрақтылық;
- каталитикалық улармен улануға тұрақтылығы;
- регенерациялану қабілеттілігі;
- өзіндік құны және басқалары.

Егер берілген жүйе арқылы реакцияның әртүрлі өнімдер түзетін бірнеше бағыты болатын болса, *Селективтілік немесе талғамдылық* - бұл катализатордың берілген жағдайда реакцияның термодинамикалық мүмкін болатын көптеген бағыттардың ішінен бір бағытқа қарай талғамдылықпен жүзеге асыру қабілеті.

Селективтілік (S) - бастапқы заттардың мақсатты өнімге айналу үлесін сипаттайды.



мұндағы, А, В - бастапқы реагенттер; R – мақсатты өнім; D – қосымша өнім.

Сонда:
$$S = \frac{m_R}{m_R + m_D}$$
;

m_R және m_D – мақсатты және қосымша өнімдердің массалары.

Катализатор активтілігі (a) - бірлік бет ауданына, бірлік көлемге неболмаса катализатордың бірлік массасына қатысты реакция жылдамдығымен анықталады:

$$a = \frac{r}{s}; \quad a = \frac{r}{V}; \quad a = \frac{r}{m},$$

r- реакция жылдамдығы; s-катализатор бетінің бірлік ауданы; V- катализатордың бірлік көлемі; m- катализатордың бірлік массасы.

Егер активтікті жүйенің *өнімділігі* деп қарауға болады десек, аталмыш көрсеткіш өнеркәсіптік процестер үшін өте маңызды, өйткені ол килограмм катализатордан сағатына қанша өнім алынғанын көрсетеді:

$$A_k = W_k / m_k \left[\frac{\text{кг өнім}}{\text{кг катализатор} \cdot \text{сағ}^2} \right]$$

мұндағы, A_k - катализатор активтігі; m_k - катализатор массасы.

Егер заттың өзгеруін активтік компонент массасына телісе (мөлшерлесе), онда алынған шама каталитикалық активтік **компоненттің активтігі** деп аталады:

$$A_{AK} = W_{AK} / m_{AK} \left[\frac{\text{моль}}{\text{г}_{AK} \cdot \text{сек}} \right]$$

мұндағы, A_{AK} - активтік компонент; m_{AK} - активтік компонент массасы; W_{AK} - активтік компонент жылдамдығы.

Ғылыми-зерттеулердегі **атомдық активтік** (әтүрлі заттардың активтігін салыстыру үшін) зәруліктегі қажеттілік. Бұл жағдайда реакция жылдамдығын катализатор бетіндегі активтік компонент - атомдар санына жатқызады да, оны **меншікті (мен.) каталитикалық активтік** деген ұғыммен айқындайды:

$$A_{AO}^{\text{мен}} = W_{AK} / S_{AK} \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}_{AK}^2 \cdot \text{сек}} \right]$$

мұндағы, W_{AK} - активтік компонент жылдамдығы; S_{AK} - активтік компонент ауданы, м_{AK}^2 .

Соңында ең іргелікті мөлшер ретінде **айналымдар санын** айтуға болады. Бұл шама активтік орталықтың құрамы мен құрылысы белгілі болған жағдайда қолданылысқа ілігеді (қатты катализаторларда жүретін процестерде активтік орталықты көбінесе, бір атом деп қабылдайды, бірақ іс жүзінде оның саны белгілі құрылымдықты қалыптастыратын бірнеше атомдардан тұратыны белгілі). Бұл жағдайда каталитикалық активтікті (КА) берілген жүйедегі оның санына бөліп, бір активтік орталықта (АО) бір секундта қанша молекула өнім түзілетінін көрсететін шама арқылы айқындайды:

$$A_{AO} = W_k / N_{AO} \left[\frac{\text{бір дана}}{\text{АО} \cdot \text{сек}} \right]$$

мұндағы, N_{AO} - активтік орталықтар саны.

Бұл шама активтік орталықтың құрамындағы элементтердің табиғатына, электрондық және құрылыстық қасиеттеріне тәуелді.

Г.К. Боресков тұжырымы бойынша каталитикалық активтілік кристалдық қатты дененің қалыпты бетіне тән.

Қатты катализаторлардың каталитикалық активтілігі оның жұмысшы бетіне пропорционал болғандықтан осы беттің меншікті каталитикалық активтілігіне туынды мән болады.

$$W = a \cdot S_w$$

Мұндағы, W - жалпы каталитикалық активтілік, a - меншікті каталитикалық активтілік, S_w - катализаторлардың жұмысшы беті.

Жұмысшы бетті арттыру жолы - ішкі беттің қолданылу дәрежесін арттыратын катализатордың оптималды кеуекті құрылымын жасау және ішкі бетті арттыру болып табылады.

$$W = a \cdot S \cdot \eta$$

Мұндағы, W - жалпы каталитикалық активтілік, a - меншікті каталитикалық активтілік, S – катализаторлардың жалпы жұмысшы беті, η – катализаторлардың ішкі бетін қолдану дәрежесі.

Сондықтанда жұмысшы бетінің үлесі меншікті активтілікке, құрылысының кеуектілігіне, реакцияласуы ортаның құрамына және т.б. факторларға тәуелді

Катализатордың маңызды қасиеттерінің бірі – уақытқа байланысты активтілігін сақтай алу қабілеттілігі болып табылады. Оны катализатордың *тұрақтылығы* деп атайды.

Жалпы, катализатор катысындағы реакция жылдамдығын сипаттау үшін, оның активтілігі (каталитическая активность), селективтілігі және талғауыштығы (избирательность) деген ұғымдар енгізіледі.

Катализатордың бірлік массасына (A_m) немесе бірлік көлеміне (r_v) шаққандағы реакция жылдамдығы оның активтілігін сипаттайды:

$$A_m = r/m = 1/m \, dC/d\tau$$

$$r_v = r/V_k = 1/V_k \, dC/d\tau$$

Мұндағы:

m және V_k - катализатор массасы және көлемі

r - реакцияның жылдамдығы

Гетерогенді катализ үшін реакция жылдамдығын катализатор бетінің аудан бірлігіне ($1 \, m^2$) шағып та есептейді және оны катализатордың меншікті активтілігі - r_s - (удельная каталитическая активность-УКА) - деп атайды.

$$r_s = r/s = 1/s \, dC/d\tau$$

Мұндағы:

s - катализатордың аудан беті.

Оқымысты М.Будар орыс тілінде «число оборотов», яғни ферментті катализде пайдаланылған ұғымды жалпы катализге қолдануды ұсынды. Бұл ұғым - уақыт бірлігінде бір активті орталықта (активный центр) орын алатын элементар өзгерістер санын білдіреді, яғни:

$$t_n = r/N = 1/N \, dC/d\tau$$

Мұндағы:

N - активті орталықтар саны

г - реакция жылдамдығы

Егер. «число оборотов» тіркесі сөзбе-сөз.аударылса «айналыс саны», ал іс-әрекет мазмұнына қарасақ активті орталықтың меншікті жылдамдығы болады да, көп жағдайда с-1 бірлігімен өлшеніледі.

Катализатор қатысында әрекеттесуші заттар бірнеше бағытта өзгеріске түсуі мүмкін. Әр бағыттың орын алуы санды тұрғыда селективтілік шамасы арқылы сипатталады.

Селективтілік - бірнеше бағыттан тұратын өзгерістердің біреуінің үлесін көрсететін шама.

Селективтілік, негізінен қажетті өнім алуға керекті өзгеріс бағытының, қосымша жүретін өзгерістерден қаншалықты басым екендігін сипаттайды.

Мысалы, селективтілік 100 % болса, онда тек бір түрлі ғана реакция орын алғандығын білдіреді. Енді, бутанды катализатор бетінен өткізелік. Осы жағдайда бутан-бутенге, бутадиенге және изобутанға айналсын.

Келтірілген жағдайда қ-бутан үш түрлі бағытта химиялық өзгеріске ұшырап отыр. Міне, осы өзгерістердің ішінде қажетті өнім түзілу бағытын, селективтілік шамасымен сипаттаған ыңғайлы.

Селективтілікті нақты бір өзгеріс жылдамдығының барлық өзгеріс жылдамдықтарының қосындысына қатынасымен анықтайды, яғни:

$$S = r_i / r \cdot 100$$

Селективтілік - қажетті өнім шығымы (выход) бойынша да сипатталады. Бұл орайда, селективтілік қажетті түзілетін өнім мөлшерінің жалпы өзгеріске ұшыраған өнім мөлшеріне қатынасымен сипатталады:

$$S (\%) = n(\text{өнім}) / n(\text{конверсия}) \cdot 100$$

Мысалы, бутен бойынша селективтілік:

Демек, конверсияға ұшыраған зат мөлшерін селективтілік шамасына көбейтетін болсақ, онда керекті өнім шығымын анықтауға болады:

$$n (\text{өнім}) = s n (\text{конверсия})$$

Мысалы, бутан конверсиясы 80%, ал изобутан бойынша селективтілік 50% болса, онда изобутан шығымы $80 \cdot 0,50 = 40\%$ болады.

Катализатор талғауыштығы деп мүмкін болатын бірнеше реакцияның тек бір түрін ғана жүргізу қабілеті айтылады.

Мысалы, бутилен, пропилен, этилен және сутек қоспасынан катализатор тек қана этиленді этанға айналдырып жатса, бұл оның этилен бойынша талғауыштығын көрсетеді. Бұл катализатор пропилен мен бутиленді сутекпен әрекеттестірмейді. Селективтілік және талғауыштықты шатастырмаған абзал.

Жалпы, талғауыштық реакцияға дейінгі, ал селективтілік реакциядан кейінгі нәтижелерді сипаттайлы.

Жалпыға бірдей қабылданған түсініктер бойынша қоспалардың катализаторларға оң (промоторлық) және олардың теріс (уландыру) әсерлері бір-бірімен принципті бойынша өзгеше механизмдеріне негізделген. Уланудың негізіне катализатор бетінің біраз бөлігін улар арқылы жабу жатады. Осының нәтижесінде беттің умен жабылған бөлігі процеске қатыспай қалады. Әрине бетке ешқандай да жаңа учаскелер пайда болмайды, ал беттің қалған бөліктері өздерінің бұрынғы уланғанға дейінгі көрсеткіштер бойынша жұмыс істейді.

Әдебиеттер:

1. В.М. Капустин, А.А. Гуреев. Технология переработки нефти. Часть-2 – М:Химия, КолосС, 2007. – 334 с.
2. И.В. Мишаков, В.А. Лихолобов. Введение в катализ. – Новосибирск : Изд-во НГУ, 2015. – 67 с. :
3. А.М. Магеррамов, Р.А. Ахмедова, Н.Ф. Ахмедова. Нефтехимия и нефтепереработка. – Изд.«Бакы Университети», 2009. – 660 с.
4. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М., Наука, 1986, 250с.
5. А. Утелбаева, Б. Утелбаев. Органикалық заттар технологиясының теориялық негіздері. Кинетика және катализ. – Алматы, 2007. – 393 б.