
ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Издание 3-е, переработанное

Под редакцией
д-ра техн. наук проф. И. П. Мухленова



ЛЕНИНГРАД
"ХИМИЯ"
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1989

ББК 6П7.2
Т384
УДК 66.097.3

Реце

Технология катализаторов/И. П. Мухленов,
Т384 Е. И. Добкина, В. И. Дерюжкина, В. Е. Сороко;
Под ред. проф. И. П. Мухленова. 3-е изд., пере-
раб. — Л.: Химия, 1989 — 272 с., ил.
ISBN 5—7245—0320—4

Третье издание (2-е изд. — 1979 г.) существенно перерабо-
тано с учетом современного уровня развития технологии ката-
лизаторов. Описаны новые катализаторы, позволяющие интен-
сифицировать технологические процессы, в том числе произ-
водства серной и азотной кислот, метанола и др. Приведены
сведения о катализаторах, используемых в процессах очистки
газовых выбросов, для решения различных экологических про-
блем. Рассмотрено новое высокопроизводительное оборудование
для производства катализаторов.

Для инженерно-технических и научных работников хими-
ческой промышленности. Может быть полезна студентам и пре-
подавателям химико-технологических специальностей вузов.

Т 2803000000—037 37—89
050(01)—89

ББК 6П7.2

ISBN 5—7245—0320—4

© Издательство «Химия», 1979
© Издательство «Химия», 1989,
с изменениями

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Основные обозначения	6
Введение	8
Возникновение и развитие катализа	8
Роль и место каталитического процесса в технологической схеме про- изводства	15
Глава 1. Общие сведения о катализе и катализаторах	19
Основные понятия	19
Активность контактных масс	30
Основные типы процессов и реакторов	37
Каталитические процессы в газах	37
Каталитические процессы в жидкой фазе	48
Глава 2. Основы синтеза катализаторов	50
Основные потребительские характеристики катализаторов	50
Состав контактных масс	53
Пористая структура катализаторов	59
Модели структуры катализаторов	64
Моно- и бидисперсные структуры	64
Мультидисперсная (полидисперсная) модель пористой структуры	66
Создание определенной пористой структуры катализаторов	76
Взаимодействие катализатора с реакционной средой	84
Отравление катализаторов	85
Истинное отравление	85
Деактивация в результате блокировки и спекания	90
Регенерация контактных масс	91
Глава 3. Производство катализаторов	92
Основные положения	92
Осажденные контактные массы	95
Общая технологическая схема	96
Производство катализаторов крекинга	105
Производство катализаторов конверсии оксида углерода	117
Катализаторы на носителях, получаемые методом пропитки	120
Общая характеристика способа	120
Характеристика и способы производства важнейших носителей	128
Примеры производства отдельных контактных масс	136
Катализаторы очистки отходящих газов	146
Катализаторы, получаемые механическим смешением компонентов	149
Катализаторы синтеза метанола	152
Сульфованадат-диатомитовая контактная масса (СВД)	155
Катализатор паровой (пароуглекислотной) конверсии углеводород- ных газов (ГИАП-16)	156
Плавленные и скелетные контактные массы	158
Общие сведения о плавленных катализаторах	158
Платиновый сетчатый катализатор окисления аммиака	159
Железные катализаторы синтеза аммиака	160
Скелетные катализаторы	163
Катализаторы на основе природных глин, цеолитов, ионообменных смол	166
Природные катализаторы и их активация	166

Цеолитные катализаторы	169
Органические контактные массы	174
Глава 4. Оборудование катализаторных производств	175
Реакторы для жидкофазных процессов	176
Реакторы с перемешивающими устройствами	176
Пропиточные аппараты	179
Аппараты для сгущения и разделения суспензий	182
Отстойники-сгустители	182
Гидроциклоны	183
Фильтры	184
Аппараты для промывки осадков	190
Оборудование для сушки и термообработки	192
Сушилки	192
Печи для термообработки	203
Машины для проведения механических процессов	212
Оборудование для измельчения	212
Машины для смешения и пластификации материалов	219
Оборудование для классификации материалов	223
Машины и устройства для формовки и гранулирования	223
Глава 5. Методы исследования катализаторов	233
Методы определения активности	234
Статический метод	235
Проточные (динамические) методы	236
Исследование структуры	242
Адсорбция как способ определения поверхности	242
Методы определения поверхности по изотермам адсорбции	245
Адсорбционный метод определения радиусов пор	250
Ртутная порометрия	251
Определение истинной и кажущейся плотности катализатора	254
Определение механической прочности	255
Испытания катализаторов фильтрующего слоя в статическом режиме	256
Метод истирания	257
Исследования катализаторов в условиях реакции	258
Рентгенографическое исследование фазового состава катализаторов в условиях реакции	259
Библиографический список	261
Предметный указатель	268

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технический прогресс химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей, пищевой и некоторых других отраслей промышленности тесно связан с применением катализаторов. Катализаторы позволяют значительно снизить себестоимость продукции, и, как правило, улучшают ее качество. Громадное значение приобретают катализаторы в решении проблемы очистки отходящих газов от вредных примесей.

Производство катализаторов стало самостоятельной быстро развивающейся отраслью промышленности. В настоящее время в промышленности используют свыше 200 видов твердых катализаторов, разрабатываются сотни новых, усиливается контроль за их качеством.

Синтезу и изучению свойств катализаторов посвящены многочисленные статьи в советских и зарубежных журналах. Особенно много публикаций относится к применению катализаторов. Однако сравнительно мало литературы посвящено технологии катализаторов. Вопросы производства катализаторов занимают весьма скромное место в монографиях по катализу. Опубликованы превосходные монографии по химическим реакторам, но в них почти не нашли отражения реакторы, применяемые в производстве катализаторов.

Авторы настоящей книги — преподаватели первой в СССР кафедры технологии катализаторов — впервые в Советском Союзе попытались обобщить литературный и собственный исследовательский материал по технологии катализаторов.

Третье издание монографии написано в сокращенном объеме по сравнению с двумя предыдущими. Исключена часть материала, оставшаяся неизменной, но в тексте третьего издания даны ссылки на соответствующие места второго.

Несмотря на сокращение объема, в третье издание включено много новых материалов, соответствующих развитию катализа и технологии катализаторов за 9 лет после выпуска второго издания. Так, впервые в советской технической литературе дана полная диаграмма изменения энергии по этапам каталитической реакции; изложены методы получения и применения полиоксидных и других катализаторов для очистки отходящих газов от вредных примесей; описано новейшее оборудование производства катализаторов. Рассмотрено применение новой методики оценки поведения активного компонента в грануле катализатора, а также приведен ряд других сведений о современных методах получения и исследования катализаторов.

Авторы приносят глубокую благодарность за ценные советы и замечания рецензенту, профессору И. И. Иоффе, а также сотрудникам кафедры технологии катализаторов ЛТИ имени Ленсовета, исследования которых использованы в монографии.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A — активность катализатора
 $a_{\text{кат}}$ — иавеска катализатора
 B — коэффициент неоднородности смешения
 C — концентрация вещества
 c — теплоемкость
 ΔC — движущая сила процесса
 D — коэффициент диффузии
 d — диаметр, размер зерна
 E — энергия активации
 e — основание натуральных логарифмов
 f — коэффициент трения
 G — количество вещества
 g — ускорение свободного падения
 H, h — высота
 I — интенсивность работы катализатора, избирательность действия катализатора, истираемость
 i — коэффициент охлаждения, степень измельчения
 K — константа равновесия
 k — константа скорости процесса, коэффициент теплопередачи
 L — длина, количество жидкости
 l — расстояние от периферии до центра зерна, толщина слоя
 M — молекулярная масса, молярная масса
 m — массовая доля
 N — число Авогадро, число проб, число отверстий в матрице
 n — число контактов между частицами, порядок реакции, частота вращения, число реакторов
 P — давление
 p — парциальное давление
 Q — тепловой эффект
 q — адсорбционный потенциал, удельный расход, тепловой эффект на 1 моль вещества
 R — газовая постоянная, сопротивление
 r — радиус
 S — площадь поверхности
 T — абсолютная температура, К
 t — температура, °С
 U — соотношение твердой и жидкой фаз
 u — скорость процесса (реакции)
 V — объемная скорость, расход реакционной смеси
 v — объем, молярный объем
 W — влажность
 w — лннейная скорость
 x — степень превращения, выход продукта
 z — степень мультидисперсности
 α — доля выноса продукта из реакционной зоны, коэффициент отравляемости катализатора
 β — фактор кривизны капилляра, коэффициент массоотдачи, доля продукта в реакторе, коэффициент изменения объема
 δ — постоянная кристаллической решетки, толщина диффузионного слоя
 ε — порозность слоя
 ζ — коэффициент запаса
 η — степень использования поверхности
 θ — доля поверхности, покрытой адсорбированными молекулами, краевой угол смачивания

λ — длина свободного пробега молекулы, теплота плавления, коэффициент адиабатического разогрева реакционной смеси
 μ — динамический коэффициент вязкости
 ρ — плотность
 σ — поверхностное натяжение
 τ — время
 $\Phi_{\text{кат}}$ — объем, занимаемый зернами катализатора
 $\Phi_{\text{св}}$ — свободный объем, коэффициент заполнения реактора
 Ψ — модуль Тиле

ВВЕДЕНИЕ

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ КАТАЛИЗА

Катализаторы играют исключительно важную роль в живой природе. Боресков [1] отмечает, что почти все реакции в живых организмах сами по себе происходят медленно и только благодаря участию биологических катализаторов протекают с достаточной для организмов скоростью.

Человечество может многому поучиться у живой природы в области катализа. В то же время людям, создающим новые катализаторы, едва ли целесообразно полностью моделировать природные условия, поскольку они имеют возможность применять более высокие концентрации реагентов, температуры и давления, чем в обычных природных условиях.

Первым случаем сознательного применения катализаторов Шваб считает образование этилового эфира из спирта с помощью серной кислоты, открытое в VIII в. Поиски катализатора напоминают поиски «философского камня» во времена алхимиков.

Первое крупное промышленное использование катализа осуществлено в 1746 г. в нитрозном (камерном) способе производства серной кислоты [2].

В конце XVIII в. открыто каталитическое действие кислот при осахаривании крахмала и впервые применены твердые катализаторы: глины при дегидратации спиртов, металлы в процессах дегидрирования. Однако понятие о катализе возникло позднее. Лишь в 1834 г. Митчерлих ввел понятие «контактные реакции», а в 1835 г. Берцелиус предложил термин «катализ».

В настоящей монографии рассмотрены в основном твердые катализаторы и соответственно закономерности гетерогенного газового и в меньшей степени жидкофазного катализа на твердых катализаторах.

Из распространенных ныне в промышленной практике твердых катализаторов первой, по-видимому, была открыта и получила широкое применение металлическая платина. В первой четверти прошлого века открыто ускоряющее действие платины в реакциях разложения пероксида водорода, окисления водорода, оксида углерода и углеводородов, окисления спирта в уксусную кислоту. В 1831 г. Филлипс запатентовал применение платины для окисления диоксида серы. Однако резкое снижение активности платины

при переработке сернистого газа, полученного обжигом колчедана, препятствовало ее промышленному применению. Причина этого явления — отравление платины соединениями мышьяка и другими ядами — была установлена лишь в конце XIX столетия. Только после этого были разработаны способы очистки газов от контактных ядов и возник крупномасштабный промышленный каталитический процесс — контактное окисление диоксида серы [3].

Ныне открыты тысячи катализаторов [4], несколько сот из них находят применение в гетерогенном и гомогенном катализе. Важнейшие крупномасштабные химические производства базируются на использовании катализаторов в наиболее ответственных процессах [5].

Некоторое представление о катализаторах и каталитических реакциях, применяемых в производстве важных для народного хозяйства продуктов, дает табл. 1.

Самыми крупнотоннажными катализаторами являются алюмосиликаты. Их широко применяют в каталитической переработке нефтепродуктов как в качестве собственно катализаторов (крекинг), так и в виде прочных пористых носителей для металлов и оксидов в различных процессах.

Значение катализаторов и каталитических процессов в нефтепереработке и нефтехимии невозможно переоценить. Ведь именно они являются базой технического прогресса в важнейших областях обеспечения потребностей современного человеческого общества. Дело прежде всего в том, что нефть различных месторождений содержит обычно лишь от 5 до 20 % легкокипящих фракций, соответствующих бензину. Потребность же в бензине при современном развитии автомобильного и авиационного транспорта огромна. Кроме того, моторные топлива, отогнанные непосредственно из нефти, обычно получают низкого качества. Применение же каталитического крекинга и риформинга в сочетании с другими современными методами переработки позволяет повысить выход высокооктановых бензинов до 75% от массы нефти. Моторные топлива получают также при каталитическом гидрировании каменного угля с применением металлических катализаторов.

Дальнейшая каталитическая переработка углеводородов на металлических и оксидных катализаторах позволяет получать полупродукты, необходимые в производстве предметов народного потребления [2, 5—9]. Большая часть мономеров и полученных из них полимеров являются продуктами каталитических процессов переработки углеводородов и их производных, полученных из нефти, угля, сланца, природного газа. Каталитические процессы играют важную роль в производстве моющих средств, красителей, лекарственных веществ. Основной органический синтез, дающий полупродукты (и продукты органической технологии), базируется в основном на каталитических реакциях [10, 11].

Таблица I

Важнейшие каталитические реакции и катализаторы

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие твердые катализаторы
Окислительно-восстановительные (гомолитические) реакции		
1. Окисление		
$\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_3$	Серная кислота	Pt; V_2O_5 с сульфатами щелочных металлов; Fe_2O_3
$\text{CO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2$	Очистка газов и воздуха от CO	Гопкалит (смесь оксидов Mn, Cu, Co); Pt; Pd
$\text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4$ и другие углеводороды $\xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Очистка газов и воздуха	Pt; Pd; CoO ; CuO + Cr_2O_3 ; V_2O_5 ; NiO
$\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}$	Азотная кислота	Pt в сплаве с Pd, Rh; Co_3O_4 ; Fe_2O_3 + Cr_2O_3
$\text{HCl} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	Хлор	CuCl_2 ; CrCl_3
$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO}$	Формальдегид	Ag; Cu; $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$
$\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO}$	»	Алюмосиликаты, модифицированные оксидом магния; оксиды олова
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2-\text{CH}_2$	Оксид этилена	Ag
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CHO}$	Ацетальдегид	Соли Pd и Cu
$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{COOH}$	Уксусная кислота	Соли Mn и Co (в жидкой фазе)
$\text{C}_{10}\text{H}_8 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$	Фталевый ангидрид	V_2O_5 + K_2SO_4
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$	То же	V_2O_5 (+ TiO_2)
$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$	Малеиновый ангидрид	V_2O_5 ; MoO_3
$\text{C}_4\text{H}_{10} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$	То же	V_2O_5 с добавками H_3PO_4 + Fe_2O_3 + TiO_2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	Бензальдегид	V_2O_5 ; WO_3 + MoO_3 ; CuSO_4 (ж.)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	Акролеин	Cu_2O ; SnO_2 + Sb_2O_3 ; молибдат и вольфрамат висмута

Продолжение

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие твердые катализаторы
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{NH}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} + 3\text{H}_2\text{O}$	Акрилонитрил	Молибдаты Bi; Fe; Co; Ni; оксиды олова и сурьмы
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	Сиитез-газ	Ni
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Водород	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$
$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2\text{O}$	Сиинильная кислота	Pt + Rh
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Винилацетат	Pd
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Дихлорэтан	CuCl_2 на Al_2O_3
$\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 + 6\text{HCl}$	Хладоны (фреоны)	Фториды и хлориды Cu и других металлов на сульфатных носителях
$\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{CCl}_3\text{F} + 5\text{HCl}$		
2. Гидрирование		
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Аммиак	Fe с промоторами (K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и др.)
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Метанол	$\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (+ $\text{CuO} + \text{K}_2\text{O}$)
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow (n-1)\text{H}_2\text{O} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	Высшие спирты	Fe, карбид Fe с промоторами
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$	Углеводороды для получения синтиа (синтетического бензина), синтола и моющих средств	Co + $\text{ThO}_2 + \text{MgO}$; Fe + Cu с промоторами; Fe; Ni; $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$
$2n\text{CO} + n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{CO}_2$		
$\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Твердые жиры	Ni
$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2\text{OCOR} & & \text{CH}_2\text{OCOR}' \\ & & \\ \text{CHOCOR} + 3\text{H}_2 \rightarrow & & \text{CHOCOR}' \\ & & \\ \text{CH}_2\text{OCOR} & & \text{CH}_2\text{OCOR}' \end{array}$ (радикалы: R — непредельный, типа $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$, R' — предельный, типа $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$)	Моторные топлива	Fe; сульфиды и оксиды Mo и W
Каменный уголь (около 4 % H_2) $\rightarrow$ жидкие углеводороды (12—17 % H_2)		
$\text{CO} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Очистка газов	Ni + Cr_2O_3
$\text{CR}^*=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CR}-\text{CH}_3$	Очистка нефтепродуктов от непредельных углеводородов	Pt; Ni

* R — углеводородный радикал.

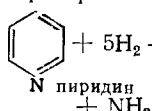
Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие твердые катализаторы
$RS \xrightarrow{H_2} RH_2 + H_2S$	Очистка нефтепродуктов от сернистых соединений Очистка от азотистых соединений	Оксиды и сульфиды Mo с Co и Ni
Пример:  + 5H ₂ → CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃ + N пиридин + NH ₃ пентаи		Оксиды Mo с Co и Ni
$C_6H_6 \xrightarrow{H_2} C_6H_{12}$	Гидрирование ароматических углеводородов Анилин	Mo с Co и Ni; Pd; Pt Ni
Пары C ₆ H ₅ NO ₂ $\xrightarrow{H_2}$ C ₆ H ₅ NH ₂ 3. Дегидрирование		
C ₄ H ₁₀ → H ₂ + C ₄ H ₈ → H ₂ + C ₄ H ₆	Бутадиен	Cr ₂ O ₃ ; фосфат Ni + Cr ₂ O ₃ MnFe ₂ O ₄ ; Zn(Cr _{2-x} Fe _x)O ₄
C ₄ H ₈ + 0,5O ₂ → C ₄ H ₆ + H ₂ O	»	Соединения Fe, Cr, K, Mg, Ca, Cu Pt; Ni
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ → H ₂ + C ₆ H ₅ CH=CH ₂	Стирол	
C ₆ H ₁₄ → 4H ₂ + C ₆ H ₆	Бензол	
Кислотно-основные (гетеролитические) реакции		
1. Гидратация CH ₂ =CH ₂ + H ₂ O → C ₂ H ₅ OH	Этиловый спирт	H ₃ PO ₄ на носителях: кремневольфрамовая кислота; H ₂ SO ₄ (ж.)
CH≡CH + H ₂ O → CH ₃ CHO	Ацетальдегид	HgSO ₄ (суспензия в жидкости), фосфаты Ca и Cd (синтез в газовой фазе) ZnO на угле (синтез в газовой фазе)
2CH≡CH + 3H ₂ O → CO ₂ + CH ₃ COCH ₃ + 2H ₂ 2. Дегидратация спиртов 2C ₂ H ₅ OH → H ₂ O + C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	Ацетон	Алюмосиликат; Al ₂ O ₃ ; ThO ₂
3. Гидролиз C ₆ H ₅ Cl + H ₂ O → C ₆ H ₅ OH + HCl	Диэтиловый эфир	
4. Полимеризация nHCHO → [HCHO] _n nC ₂ H ₄ → [C ₂ H ₄] _n	Фенол	CuCl ₂ ; H ₃ PO ₄ на носителе
nC ₃ H ₆ → [C ₃ H ₆] _n	Полиформальдегид	BF ₃ TiCl ₄ + AlR ₃ (Циглера-Натта); Cr ₂ O ₃ на SiO ₂
nC ₄ H ₆ → [C ₄ H ₆] _n	Полиэтилен	TiCl ₄ + AlR ₃ ; Cr(VI) на SiO ₂ Na; TiCl ₄ + AlR ₃
nC ₄ H ₅ CH ₃ → [C ₄ H ₅ CH ₃] _n	Полипропилен	
nC ₄ H ₅ CH=CH ₂ → [C ₄ H ₅ CHCH ₂] _n	Бутадиеновый каучук	
	Изопреновый каучук	
	Полистирол	То же

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие твердые катализаторы
$n \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ C=CH_2 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix} \rightarrow [C_4H_8]_n$	Полиизобутилен	AlCl ₃ ; BF ₃
5. Крекинг углеводородов Углеводороды C ₂₀ —C ₁₅ → Углеводороды C ₈ —C ₁₂	Моторные топлива	Аморфные и кристаллические (цеолиты) алюмосиликаты
6. Изомеризация Бутан → Изобутан	Изобутан	Алюмосиликаты; AlCl ₃ ; фосфаты
7. Алкилирование углеводородов C ₆ H ₆ + CH ₂ =CH—CH ₃ → → CH ₃ —CH—CH ₃ C ₆ H ₅	Кумол для производства фенола	H ₃ PO ₄ на носителе
C ₆ H ₆ + CH ₂ =CH ₂ → C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	Этилбензол для производства стирола	AlCl ₃
8. Диспропорционирование 2C ₆ H ₅ CH ₃ → C ₆ H ₆ + C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	Бензол и ксилол	Цеолиты в H-форме
Сложные процессы на бифункциональных катализаторах		
1. Риформинг (дегидрирование нафтен, изомеризация, дегидроциклизация парафиновых и других углеводородов) 2. Гидрокрекинг (гидрогенолиз) Пример: CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃ + H ₂ → → CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃ + CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Высокооктановый бензин, ароматические углеводороды Дизельное топливо и бензин	Pt на фторированном Al ₂ O ₃ ; оксид молибдена на Al ₂ O ₃ ; Cr ₂ O ₃ на Al ₂ O ₃ Pt на Al ₂ O ₃ ; Pd на цеолите или на Al ₂ O ₃ ; Ni на цеолите
3. 2C ₂ H ₅ OH → H ₂ + 2H ₂ O + + CH ₂ =CH—CH=CH ₂	Бутадиен	Смесь ZnO, Al ₂ O ₃ , MgO и других оксидов

Большое значение в жизни современного общества имеют такие продукты химической промышленности, как серная кислота, аммиак и азотная кислота. Почти все отрасли народного хозяйства потребляют эти вещества или же другие химические соединения, полученные с их помощью. Между тем крупномасштабное производство серной кислоты [5, 12], аммиака [13, 14] и азотной кислоты из аммиака [14] стало возможным только благодаря открытию соответствующих катализаторов (см. табл. 1) и разработке способов их применения.

Для синтеза аммиака и процессов гидрирования органических соединений необходим водород, значительную часть которого производят конверсией природного газа (в основном метана) с водяным паром [13, 14]. Первую стадию этого процесса осущес-

ствляют на никелевом катализаторе с получением синтез-газа, содержащего водород и оксид углерода. Вторую стадию — конверсию оксида углерода с водяным паром — проводят на оксидах железа и хрома.

Синтез-газ ($m\text{CO} + n\text{H}_2$), получаемый при конверсии метана с водяным паром, служит сырьем для производства многих ценных продуктов: метанола на цинк-хромовых или медьсодержащих катализаторах [9, 10], углеводородов для получения синтетического бензина, синтола и моющих средств с применением железных, кобальтовых, никелевых и других сложных катализаторов [5—9], высших спиртов на промотированных железных катализаторах. Применяя разные катализаторы и варьируя параметры технологического режима, из одного и того же сырья получают разнообразныe продукты с различными свойствами.

Большие перспективы открывает применение многокомпонентных полифункциональных катализаторов, дающих возможность одновременно ускорить несколько необходимых в данном процессе реакций. Первым крупномасштабным процессом такого рода было получение бутадиена одновременным дегидрированием и дегидратацией этилового спирта (см. табл. 1). Открытие и разработка этого процесса профессором Лебедевым с сотрудниками было триумфом советской науки и техники. В 1930 г. в Ленинграде построен опытный завод по производству синтетического каучука из спирта, а с 1932 г. в Советском Союзе началось крупномасштабное производство синтетического каучука. Производство синтетического каучука освоено в Германии в 1936 г., в США — лишь в 1942 г.

Другой сложный каталитический процесс — риформинг — широко применяют в промышленности с пятидесятых годов. Однако основные реакции, происходящие при риформинге, были открыты советскими учеными Молдавским и Камушер, Казанским и Плате еще в 1936 г.

Процессы полимеризации [2, 9] происходят в основном при действии катализаторов или инициаторов. Стереоспецифические катализаторы полимеризации не только возбуждают и ускоряют реакцию, но и направляют ее по пути получения продукта определенного состава и даже определенного строения. Так, применение твердых стереоспецифических катализаторов полимеризации бутадиена позволило получить каучук повышенной механической прочности.

Растет применение катализаторов для очистки технологических и отходящих газов [5, 15, 17]. При этом (см. табл. 1) вредные компоненты превращаются в безвредные вещества или же легко выделяемые из газовой смеси.

Приведенные примеры составляют лишь небольшую часть применяемых в промышленности каталитических реакций. В последние годы свыше 90% вводимых химических производств включают в качестве важнейшего этапа каталитические процессы.

В будущем наиболее крупномасштабным процессом будет каталитическое сжигание топлива, которое резко снизит расход топлива и позволит уменьшить загрязнение атмосферы топочными газами.

РОЛЬ И МЕСТО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЕ ПРОИЗВОДСТВА

Производства, в которых одна или несколько основных химических реакций происходят с участием катализаторов, называют к а т а л и т и ч е с к и м и. Однако по объему реакционного пространства, габаритам и сложности аппаратов, количеству обслуживающего персонала и общей стоимости эксплуатации собственно каталитические процессы и аппараты составляют в большинстве случаев незначительную часть такого производства.

Типичная технологическая схема каталитического производства ориентировочно может быть представлена следующей последовательностью операций и процессов:

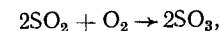
1. Первичная переработка сырья с получением основных реагентов для каталитического процесса;
2. Очистка реакционной смеси от примесей, засоряющих (пыль) или отравляющих (яды) катализатор;
3. Нагнетание газов или транспортировка жидких реагентов в реактор;
4. Подогрев реагентов до температуры катализа;
5. Катализ, обычно сопровождаемый отводом или подводом теплоты;
6. Переработка продуктов катализа в целевые продукты производства.

Содержание этих шести операций сильно различается в отдельных каталитических производствах, вплоть до полного отсутствия некоторых операций (конечно, за исключением катализа) или же перемены их местами.

Чтобы составить более конкретное представление, рассмотрим последовательно каждую операцию для двух крупномасштабных, но весьма разнохарактерных каталитических производств: контактного производства серной кислоты и каталитического крекинга тяжелых фракций нефти.

Контактное производство серной кислоты. Первая операция — первичная переработка сырья — представляет собой обжиг колчедана в потоке воздуха или сжигание серы с получением газа, содержащего 7—10% SO_2 , 8—11% O_2 , азот и незначительные по объему примеси огарковой пыли, водяных паров, триоксида серы, оксида мышьяка, селена и, возможно, фтороводорода.

По соотношению основных компонентов газы обжига отвечают требованиям каталитического окисления по реакции:



т. е. имеется избыток кислорода для полного окисления SO_2 , но эти газы совершенно непригодны для катализа из-за содержания в них контактных ядов и пыли.

Вторая операция — очистка газов для обеспечения достаточно долговременной работы катализатора (2—4 года) — включает ряд разнохарактерных процессов. Общие габариты аппаратов, участвующих в этой операции, достигают 40 % всего оборудования цеха. Аппараты требуют значительного обслуживающего персонала и больших энергетических затрат.

Третью операцию осуществляют с помощью турбогазодувов, транспортирующих газ через всю систему. По энергозатратам это одна из самых дорогих операций, поэтому всегда стремятся создать зерна катализатора таких размеров и формы, чтобы обеспечить минимальное гидравлическое сопротивление. Для этого катализатор формуют в виде крупных гранул или таблеток с минимальным размером 4—6 мм и наибольшим (длина гранул) до 14 мм, хотя при этом используется на первых стадиях контактирования лишь 30—50% внутренней поверхности пористой гранулы. Иногда изготавливают кольцеобразные, звездообразные и другие виды частичек катализатора, хотя это удорожает его изготовление. В кольцеобразном катализаторе одновременно со снижением гидравлического сопротивления увеличивается использование внутренней поверхности. Слой такого катализатора меньше забивается пылью, которая образуется при коррозии и эрозии газоходов теплообменников и другой аппаратуры.

Во всех случаях при разработке и изготовлении катализаторов для аппаратов с фильтрующим слоем следует иметь в виду наличие противоречия между интенсивностью его работы и гидравлическим сопротивлением. Часто приходится применять крупные гранулы для снижения гидравлического сопротивления, хотя и в ущерб производительности катализатора.

Четвертую операцию — подогрев газа до температуры зажигания катализатора — проводят в теплообменниках за счет теплоты реакции окисления SO_2 , выделяющейся при катализе. При этом более или менее достигается необходимое понижение температуры реагентов по мере протекания обратимой экзотермической реакции окисления SO_2 .

Катализ осуществляется в основном в полочных аппаратах с пятью фильтрующими слоями катализатора и промежуточными теплообменниками. Осваиваются аппараты кипящего слоя [17], для которых необходим прочный износоустойчивый мелкосферический ванадиевый катализатор (см. стр. 141). Габариты контактных аппаратов не превышают 10 % от общего оборудования цеха. Аппараты не требуют сложного обслуживания и могли бы длительно время работать без наблюдения, если бы не изменялись условия подготовки газа в первых четырех операциях и газ был бы очищен от контактных ядов. Таким образом, при совершенной

подготовке реакционной смеси основная операция — катализ — требует наименьшего технологического обслуживания.

Последняя (шестая) операция заключается в абсорбции оксида серы (VI) и не представляет интереса в рассматриваемом аспекте, так как мало влияет на работу катализатора. Однако при неполном окислении SO_2 в контактных аппаратах абсорбция сильно осложняется, поскольку после поглощения SO_3 приходится очищать отходящие газы от оставшегося SO_2 .

Как видно из приведенного выше описания, работа и режим всех стадий сложного производства определяются в основном качеством, работоспособностью и устойчивостью катализатора.

Каталитический крекинг тяжелых фракций нефти. Наиболее часто крекингу подвергают фракции нефти, конденсирующиеся при 300—500 °С. Первичная переработка нефти состоит в очистке ее от солей и воды, испарении основных фракций в трубчатых печах и разделении на фракции в ректификационных колоннах. Широко применяемый в крекинге алюмосиликатный катализатор (см. стр. 105) отравляется примесями, которые могут находиться в крекируемом нефтепродукте. Сильное, но обратимое отравление алюмосиликатного катализатора происходит при наличии в сырье азотистых соединений. Необратимо отравляется катализатор соединениями щелочных металлов. Снижают активность катализатора соединения никеля, железа, ванадия и других тяжелых металлов. Для крекинга применяют дистилляты нефти, не содержащей значительных количеств катализаторных ядов, или же очищают нефть (или крекируемый дистиллят) от сернистых и азотистых соединений гидрованием.

Нефтепродукт подают в установку крекинга насосами. Транспортировка паров углеводородов после крекинга облегчается вследствие конденсации продуктов крекинга в ректификационных колоннах и холодильниках. Нефтепродукт (сырье крекинга) нагревается сначала в теплообменниках за счет теплоты тяжелых продуктов крекинга, затем — в трубах трубчатых печей до 500 °С в результате сжигания топлива (мазута, газа) и испаряется. Каталитический крекинг осуществляют в однослойном реакторе. Таким образом, собственно реактор мог бы иметь простое устройство. Однако установки крекинга сложны вследствие неустойчивой активности катализатора.

Основной причиной быстрого снижения интенсивности работы катализатора является его закоксовывание, т. е. покрытие зерен слоем кокса, экранирующим катализатор. Скорость закоксовывания зависит от вида сырья. Примерно за 10 мин работы в катализаторе накапливается до 2 % кокса, который необходимо выжигать для восстановления активности катализатора.

В таких условиях применение реакторов с неподвижным (фильтрующим) слоем катализатора оказалось нерациональным. Применяют реакторы со взвешенным (кипящим) слоем [2, 7, 9, 17] или же с движущимся катализатором [7], которые обеспечивают

непрерывный отвод катализатора на регенерацию и поступление регенерированного катализатора. Регенерацию проводят в аппарате с кипящим или движущимся слоем катализатора, при этом теплоту сгорания кокса используют для двух целей: 1) катализатор нагревается до 600 °С и, таким образом, при поступлении его в реактор компенсируется эндотермический эффект крекинга; 2) топочные газы из регенераторов служат для получения пара. Транспортируется катализатор между реактором и регенератором частично самотеком, а частично пневматически по трубам.

Продукты катализа очищают от пыли, тяжелых углеводородов и разделяют на фракции в ректификационных колоннах с получением, как правило, бензина.

Роль катализа не исчерпывается, конечно, приведенной выше типичной схемой. Некоторые производства (например, аммиака) включают ряд последовательных каталитических процессов. В других случаях каталитические процессы являются вспомогательными операциями (например, процессы каталитической очистки отходящих газов). Естественно, что такие производства не относятся к числу каталитических, хотя и включают каталитические процессы.

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ И КАТАЛИЗАТОРАХ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

К а т а л и з о м называют увеличение скорости химических реакций или возбуждение их в присутствии **к а т а л и з а т о р о в**, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но восстанавливают свой химический состав при окончании каталитического акта. Обычно катализатор многократно вступает в такое взаимодействие, повышая скорость химической реакции в течение длительного времени и образуя продукты реакции, масса которых может превосходить массу самого катализатора в тысячи раз.

Если процессы катализа рассматриваются применительно к производственной практике, то используют термин «промышленный катализ». В теории катализа описывается механизм и кинетика каталитических реакций на молекулярном и ионном уровне (микроуровне), в промышленном же катализе, который здесь излагается, изучается макрокинетика, т. е. кинетика каталитических процессов, включающих собственно химическую реакцию и стадии подвода реагентов в зону реакции и отвода продуктов (диффузионные процессы).

Катализ может нарушиться в результате изменения состава и структуры катализатора, происшедшего из-за побочных химических реакций или механических и температурных воздействий. При возбуждении разветвленных цепных реакций, в частности реакций, приводящих к взрыву, возможно в принципе и однократное участие катализатора в химической реакции.

Энергия Гиббса катализатора до акта катализа и после него неизменна. Поэтому в одномаршрутных обратимых реакциях катализатор ускоряет достижение равновесия, но не смещает его.

Константа равновесия K любой химической реакции определяется изменением энергии Гиббса Δg при данной абсолютной температуре T :

$$\ln K = \Delta g / (RT), \quad (1.1)$$

кроме того

$$\Delta g = T\Delta S - \Delta H. \quad (1.2)$$

Здесь R — газовая постоянная, равная 8,315 Дж/(моль·К); ΔS — изменение энтропии системы, Дж/(моль·К); ΔH — изменение энтальпии, т. е. тепловой эффект реакции, обычно обозначаемый в технологии q_p , Дж/моль.

Ускоряющее действие катализаторов весьма специфично и сильно отличается по эффективности и механизму воздействия от влияния других параметров процесса. Как известно [18, 19], скорость технологического процесса можно повышать, изменяя температуру, давление, концентрацию реагентов, применяя перемешивание реагирующих масс и катализаторов.

Скорость процесса u выражают изменением количества продукта G_{Π} , его концентрации C_{Π} и степени превращения x основного исходного вещества во времени τ . Соответственно уравнение скорости процесса в проточных реакторах для процессов, протекающих при незначительном осевом (продольном) перемещении реагентов с продуктами реакции [19], будет иметь вид:

$$u = \frac{dC_{\Pi}}{d\tau} = \frac{1}{v} \frac{dG_{\Pi}}{d\tau} = k\Delta C \quad (1.3)$$

или

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k\Delta C. \quad (1.3a)$$

Здесь v — реакционный объем (в гетерогенно-каталитических процессах — насыпной объем катализатора); k — константа скорости процесса; ΔC — движущая сила процесса (произведение действующих концентраций реагирующих веществ).

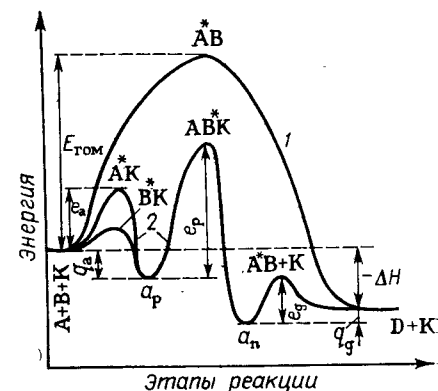
Движущую силу процесса можно увеличить, повышая концентрации реагентов C и давление P до оптимальных значений. Перемешивание приводит к увеличению k только в случаях медленной диффузии реагентов в зону реакции. Температура — наиболее универсальное средство интенсификации технологических процессов, повышение ее ускоряет химические реакции и в меньшей степени диффузию. Однако рост температуры ограничен термостойкостью материалов и в обратимых экзотермических процессах приводит к уменьшению ΔC . Таким образом, интенсифицирующее действие всех параметров технологического режима, за исключением действия катализаторов, возможно лишь до определенного предела.

Катализаторы могут неограниченно повышать k , не влияя на ΔC [см. уравнения (1.3) или (1.3a)]. Применение катализаторов — наиболее эффективный прием интенсификации химических процессов. Однако в отличие от действия температуры катализаторы не влияют на скорость диффузии. Поэтому во многих случаях при значительном повышении скорости реакции суммарная (общая) скорость остается низкой из-за медленного подвода компонентов в зону реакции.

Каталитический процесс представляет собой совокупность каталитических реакций на поверхности катализатора с процессами подвода реагентов в зону реакции и отвода продуктов реакции.

Рис. 1.1. Изменение энергии реагирующей системы при некаталитической $A + B \rightarrow AB \rightarrow D$ (1) и каталитической (2) экзотермической реакции по модели Ленгмюра—Хиншельвуда:

AB* — гомогенный активированный комплекс; $E_{\text{гом}}$ — энергия активации образования AB*; e_a — энергия активации активированной адсорбции более трудно сорбируемого исходного компонента; e_d — энергия активации десорбции продукта; e_p — энергия активации образования активированного комплекса (реакции); q_a — теплота экзотермической адсорбции; q_d — теплота экзотермической десорбции; ΔH — общее изменение энергии в реакции, т. е. разность энтальпий реагентов и продукта экзотермической реакции; a_p и a_{Π} — адсорбированные реагенты и продукты реакции



В общем случае катализ на твердых пористых катализаторах складывается из следующих элементарных стадий:

1. Эффективная внешняя диффузия реагирующих веществ из ядра потока к поверхности зерен катализатора. При этом коэффициент эффективной диффузии D_0 является функцией коэффициентов нормальной (молекулярной) диффузии D и турбулентной (конвективной) диффузии D_T . Последний называют также коэффициентом перемешивания, так как D_T действительно выражает конвективный перенос вещества, вызванный турбулентным движением потока в слое катализатора.

2. Эффективная внутренняя диффузия в порах зерна катализатора. В зависимости от соотношения размеров пор и молекул газов внутренняя диффузия может проходить по нормальному молекулярному механизму или в стесненном движении по механизму Кнудсена. Она может быть функцией D и коэффициента диффузии Кнудсена D_K .

3. Активированная (химическая) адсорбция одного или нескольких реагирующих компонентов на поверхности катализатора с образованием поверхностного химического соединения (рис. 1.1).

4. Перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов продукт—катализатор.

5. Десорбция продукта катализа (регенерация активного центра катализатора).

6. Диффузия продукта в порах зерна катализатора.

7. Диффузия продукта от поверхности зерна.

Каждая из стадий каталитического процесса должна обладать энергией активации e , значительно меньшей, чем энергия активации гомогенной реакции $E_{\text{гом}}$. В противном случае протекание процесса каталитическим путем может оказаться энергетически невыгодным.

Общая скорость гетерогенного каталитического процесса определяется относительными скоростями отдельных стадий и может лимитироваться наиболее медленной из них. Иногда скорость всего процесса определяют химические превращения (стадии 3, 4, 5) на поверхности катализатора, а иногда — диффузионные переносы веществ [20]. Говоря о стадии, лимитирующей процесс, мы предполагаем, что остальные стадии протекают настолько быстро, что в каждой из них практически достигается равновесие; следовательно, полное изменение энергии Гиббса в них должно быть близко к нулю. Скорости отдельных стадий определяются параметрами технологического режима.

По механизму процесса в целом, включая собственно каталитическую реакцию и диффузионные стадии переноса вещества, различают процессы, проходящие в кинетической, внешней диффузионной и внутридиффузионной областях.

В общем случае константа скорости процесса в уравнениях (1.3) или (1.3а)

$$k = f(k_1, k_2, k_{\text{поб}}, \dots, D_n, D'_n, D_{\text{п}} \dots). \quad (1.4)$$

Здесь $k_1, k_2, k_{\text{поб}}$ — константы скоростей прямой, обратной и побочной реакций; $D_n, D'_n, D_{\text{п}}$ — коэффициенты диффузии исходных веществ и продукта, определяющие значение k во внешне- или внутридиффузионной области процесса (в кинетической области k не зависит от D_n, D'_n и $D_{\text{п}}$).

Общее кинетическое уравнение скорости газового каталитического процесса с учетом влияния на скорость основных параметров технологического режима:

$$u = k_0 \exp(-E/RT) v \Delta p P^n \beta_0. \quad (1.5)$$

Здесь Δp — движущая сила процесса, выраженная парциальными давлениями реагирующих веществ при $P \approx 0,1$ МПа (1 ат); P — отношение рабочего давления к атмосферному нормальному, т. е. безразмерное давление; β_0 — коэффициент пересчета к нормальному давлению и температуре; n — общий порядок реакции.

Механизм химических стадий определяется природой реагирующих веществ и катализатора.

В кинетической области процессы (по существу каталитические реакции) классифицируют по физической модели реакций и по типу химического взаимодействия.

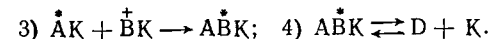
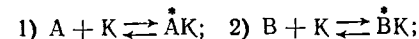
Рассмотрим физические модели процесса на примере типичной реакции синтеза, которая без катализатора протекает по уравнению $A + B \rightarrow AB \rightarrow D$, где A и B — исходные вещества; AB — гомогенный активированный компонент; D — продукт реакции. На твердом катализаторе возможны два механизма [9, 21]:

1) по модели Ленгмюра — Хиншеля в уда — в стадии 3 адсорбируются A и B , а затем происходит реакция между адсорбированными компонентами;

2) по модели Ридила адсорбируется один компонент (например, A), причем нарушаются связи атомов в молекуле

и налетающие из газовой (или жидкой) фазы молекулы реагента B сорбируются на катализаторе через молекулу (радикал) A (ударный механизм).

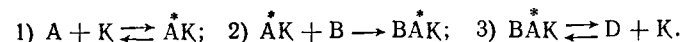
Если лимитирует общую скорость процесса стадия 4 (перегруппировка атомов), то по модели Ленгмюра схема каталитического процесса синтеза в кинетической области имеет вид:



Здесь K — активный центр катализатора.

Графически изменение энергетического состояния системы на основе модели Ленгмюра по стадиям реакции представлено на рис. 1.1. В данном примере $E_{\text{гом}} > e_p > e_a > e_d$. В принципе возможно, что $e_a > e_p$, тогда стадия 1 будет неравновесна, а на рис. 1 продукт активированной адсорбции $\dot{A}K$ будет иметь наибольший максимум.

Стадии модели Ридила для тех же условий:



Соответственно график будет отличаться от рис. 1.1.

По модели Ридила происходит, например, синтез аммиака на железном катализаторе, где активированно адсорбированный азот гидрируется налетающими молекулами водорода, так же протекает окисление диоксида серы на платине [28] и ряд других реакций.

При построении и анализе графика энергия — этапы реакции следует иметь в виду, что каталитическое ускорение реакции определяется наименьшей разностью ($E_{\text{гом}} - e$); для рис. 1.1 разностью $E_{\text{гом}} - e_p$.

Как видно из физических моделей катализа, сущность ускоряющего действия катализаторов состоит в понижении энергии активации E химической реакции в результате изменения реакционного пути при участии катализатора или вследствие осуществления реакции по цепному механизму при инициирующем действии катализатора. Однако в некоторых типах каталитических реакций одновременно с понижением E происходит уменьшение предэкспоненциального члена k_0 в уравнении Аррениуса:

$$k = k_0 \exp[-E/(RT)], \quad (1.6)$$

вследствие чего повышение константы и соответственно скорости реакции при использовании катализатора несколько уменьшается по сравнению с ожидаемым на основе снижения E .

Рассмотрим сущность k_0 . Скорость любой реакции зависит от числа эффективных столкновений активированных молекул с обычными, а вероятность соударений — от длительности активации τ_a и концентрации молекул. Вычислено, что $\tau_a = 10^{-7} \div 10^{-9}$ с, а интервал времени между соударениями составляет

10^{-8} — 10^{-9} с; это обеспечивает протекание реакции с нормальной для производственных условий скоростью.

В активации играет роль как кинетическая, так и внутримолекулярная энергия. Если общая энергия молекул превосходит E , необходимую для реакции, то молекулы возбуждаются. При этом повышается не только скорость движения молекул, но и энергия колебания составляющих молекулу частиц. Изменяется электронное состояние молекулы, так как электроны переходят на более высокие энергетические уровни.

Расчеты, проведенные по теории столкновений, совпадают с экспериментальными данными лишь для быстрых реакций в узком температурном интервале. В случае медленно текущих реакций получаются большие расхождения, поэтому в уравнение Аррениуса введена дополнительная величина p — пространственный фактор (фактор вероятности), показывающий отклонение значения k действительной реакции от идеальной ($p < 1$):

$$k = pZ \exp [-E/(RT)]. \quad (1.6a)$$

Здесь Z — число сталкивающихся молекул, равное

$$Z = \delta_A \delta_B \sqrt{8\pi k_B T (1/M_A + 1/M_B)}, \quad (1.7)$$

δ_A, δ_B — диаметры молекул А и В; M_A, M_B — молекулярные массы молекул А и В; k_B — постоянная Больцмана, равная R/N (R — газовая постоянная; N — число Авогадро).

Вследствие экспоненциальной зависимости k от E при значительном снижении E влияние уменьшения k_0 не имеет существенного значения.

Для осуществления реакций с достаточной скоростью в производственных условиях необходимо, чтобы энергия активации была, как правило, меньше 170 кДж/моль основного вещества. Для рентабельного получения некоторых продуктов требуется снижение E до 40 кДж/моль. Между тем ряд важных для народного хозяйства реакций происходит гомогенно лишь при энергиях активации более 200 и даже более 300 кДж/моль. В частности, к таким реакциям относятся окисление диоксида серы и аммиака, т. е. реакции, определяющие возможность производства серной [12] и азотной [14] кислот.

Применение катализаторов дает возможность понизить E до значений менее 170 кДж/моль. Так, при гомогенном окислении SO_2 без катализатора $E > 280$ кДж/моль, на платиновом катализаторе $E < 70$ кДж/моль и на ванадиевом $E \approx 90$ кДж/моль SO_2 . При окислении аммиака на платиновом катализаторе $E = 34$ кДж/моль, вследствие чего общая скорость процесса определяется скоростью диффузии аммиака и кислорода к поверхности катализатора. Для ферментативных реакций, как правило, $E = 35 \div 50$ кДж/моль.

Обычно энергию активации находят по опытным кинетическим данным, рассчитывая по уравнениям типа (1.3), (1.3a) константу

скорости и затем строя в аррениусовских координатах [уравнения (1.6) или (1.6a)] график $\lg k - 1/T$. При этом по наклону зависимости определяют кажущуюся энергию активации. При экзотермической адсорбции (см. рис. 1.1) кажущаяся энергия активации e_p больше истинной: $e_p = e_{p.и} + q_a$.

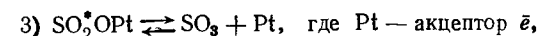
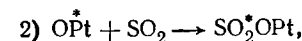
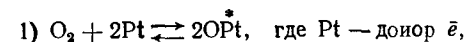
Одновременно со снижением энергии активации во многих случаях уменьшается порядок реакции. Так, гомогенное некаталитическое окисление SO_2 происходит по реакции третьего порядка ($n = 3$): $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$. При обычных производственных условиях каталитического окисления на малоактивном оксидножелезном катализаторе ($E = 120 \div 160$ кДж/моль SO_2) $n = 2,5$, на более активном ванадиевом катализаторе $n = 1,8$, а на самом активном платиновом катализаторе $n = 1$ [22].

Понижение порядка реакции объясняется тем, что в присутствии катализатора реакция идет через несколько элементарных стадий, порядок которых может быть меньше порядка некаталитических реакций. Различное влияние скорости элементарных стадий на общую скорость каталитической реакции нередко приводит к дробному ее порядку.

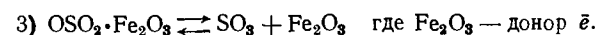
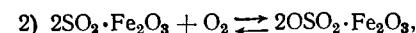
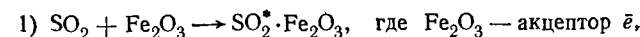
По типу химического взаимодействия различают гомолитический и гетеролитический катализ.

Гомолитический катализ протекает по типу окислительно-восстановительного взаимодействия. Суть ускоряющего действия катализатора состоит в облегчении электронных переходов в реагирующих молекулах за счет собственных электронов катализатора. При этом, если при адсорбции молекулы исходного реагента катализатор служит донором электрона ($\bar{e}$), то в заключительном акте катализа он является акцептором $\bar{e}$, т. е. восстанавливает свой химический состав. Если на первой стадии катализатор — акцептор $\bar{e}$, то на последней — донор. Например, реакция окисления SO_2 при избытке кислорода протекает по следующим упрощенным схемам (модель Ридила):

на металлическом платиновом катализаторе:



на оксидножелезном катализаторе:

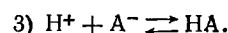
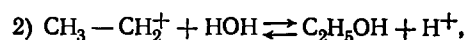
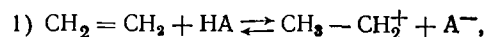


Как видно из табл. 1, к гомолитическому типу относятся реакции окисления, гидрирования, дегидрирования. Характерные

катализаторы: металлы Pt, Ni, Fe, Ag и др.; оксиды переходных металлов Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 и др.

Гетеролитический катализ протекает по типу кислотно-основного взаимодействия. Катализатор ускоряет реакцию, являясь последовательно донором (акцептором) протона H^+ или другого иона (например, OH^- , H_2PO_4^- и т. д.), а затем его акцептором (донором). Такой катализ называют также ионным (в растворах), протонным. Типы гетеролитических реакций и ряд катализаторов приведены в табл. 1.

Примером гетеролитического катализа является гидратация этилена с участием кислотного катализатора HA (H_3PO_4 или H_2SO_4):



Катализатор (A^-) служит сначала донором, а затем на стадии 3 — акцептором H^+ .

Для сложных каталитических процессов, в которых необходимы гомолитические и гетеролитические катализаторы, применяют бифункциональные катализаторы (см. табл. 1). Так, в производстве бутадиена из этанола ZnO является дегидрирующей, а Al_2O_3 дегидратирующей частью контактной массы.

Каталитические реакции можно рассматривать по радикальному механизму, согласно которому при активированной адсорбции происходит расщепление молекулы реагента на радикалы. При гетерогенном катализе по модели Ленгмюра свободные радикалы, мигрируя по поверхности катализатора, образуют нейтральные молекулы продукта, которые десорбируются.

В случае гетерогенно-гомогенного катализа образующиеся радикалы переходят в свободный объем, где и продолжается цепная реакция [23]. Катализатор является возбудителем реакции.

В кинетической области протекают главным образом процессы на малоактивных катализаторах мелкого зернения с крупными порами при турбулентном течении потока реагентов, а также при низких температурах, близких к температуре зажигания катализатора. Однако для реакций в жидкостях переход в кинетическую область может происходить и с повышением температуры, вследствие снижения вязкости жидкости. Известно [24], что коэффициент диффузии компонента в жидкости $D_{\text{ж}} = a/\mu$, где a — коэффициент, зависящий от других параметров [см. уравнение (1.12)]; μ — динамическая вязкость. Следовательно, увеличение температуры и соответственно снижение μ ведут к ускорению диффузии. С повышением температуры уменьшается также степень ассоциации, сольватации, гидратации молекул реагентов в растворах, что приводит к росту коэффициентов

диффузии и соответственно к переходу из диффузионной области в кинетическую. Для реакций, общий порядок которых выше единицы, характерен переход из диффузионной области в кинетическую при значительном понижении концентрации исходных реагентов.

Во внешней диффузионной области протекают прежде всего процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих быструю реакцию и достаточный выход продукта за время контакта реагентов с катализаторами, измеряемое долями секунды. В этом случае нецелесообразно применять пористые зерна с высокоразвитой внутренней поверхностью, а нужно стремиться развить наружную поверхность катализатора. Так, при окислении аммиака на платине последнюю применяют в виде тончайших сеток (см. гл. 3, стр. 159), содержащих более тысячи переплетений платиновых проволочек на 1 см^2 площади сетки. Серебряные сетки или мелкие частицы (крупинки) серебра применяют при окислении метанола в формальдегид, изопропилового спирта в ацетон.

Наиболее эффективным средством ускорения процессов, протекающих в области внешней диффузии, является перемешивание реагентов, которое в реакторе данной конструкции достигается увеличением линейной скорости w потока реагентов. Сильная турбулизация потока приводит к переходу процесса из внешне-внутридиффузионную (при крупнозернистых мелкопористых катализаторах) или же в кинетическую области.

Скорость диффузии u можно рассчитать, используя первый закон Фика, который при постоянстве условий диффузии выражается формулой:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = -D_3 S \frac{dC}{dZ}. \quad (1.8)$$

Здесь G — количество вещества, перенесенного за время τ в направлении Z , перпендикулярном к поверхности зерна катализатора при концентрации C диффундирующего компонента в ядре потока реагентов; S — свободная внешняя площадь поверхности зерен (гранул, проволок) катализатора; $\frac{dC}{dZ}$ — градиент концентрации.

Предложено большое число способов и уравнений для определения коэффициентов диффузии веществ в различных средах [24, 25]. Для расчета коэффициента молекулярной диффузии в газовой среде Кафаров [25] рекомендует полуэмпирическое уравнение Арнольда, которое дает отклонение от опытных данных не более 21 %. Другие уравнения [24—26] дают большие отклонения.

Для бинарной смеси веществ А и В по Арнольду

$$D = \frac{0,00837 T^{5/2} \sqrt{1/M_A + 1/M_B}}{P(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2 (T + C_{A+B})}. \quad (1.9)$$

Здесь M_A, M_B, v_A, v_B — молярные массы (г/моль) и молярные объемы (см³/моль) веществ А и В соответственно; P — общее давление (0,1 МПа); C_{A+B} — константа Сезерленда:

$$C_{A+B} = 1,47\varphi (T'_A T'_B)^{0,5}, \quad (1.10)$$

T'_A, T'_B — температуры кипения компонентов А и В, К;

$$\varphi = 8(v_A v_B)^{0,5} / (v_A + v_B). \quad (1.11)$$

Для газов А и В с близкими значениями v_A, v_B можно принять $\varphi = 1$; при значительном различии молярных объемов $\varphi < 1$. Значения v_A и v_B можно определить опытным путем или рассчитать по атомным объемам [25].

Коэффициент диффузии в жидких средах $D_{ж}$ (м²/с) можно определить по формуле [25]:

$$D_{ж} = 7,4 \cdot 10^{-8} (x_a M)^{1/2} T / (\mu v^{0,6}). \quad (1.12)$$

Здесь x_a — параметр, учитывающий ассоциацию молекул в растворителе; M и v — молярная масса и объем диффундирующего вещества соответственно; μ — вязкость растворителя, Па·с.

Параметр x_a имеет следующие значения:

Растворитель	Вода	Метанол	Этанол	Бензол (эфир)
x_a	2,6	1,9	1,5	1,0

Для расчета $D_{ж}$ применяют и другие уравнения [19, 25, 26]. Следует отметить, что $D = (10^4 \div 10^5) D_{ж}$; если обычно $D = 0,1 \div 1,0$ см²/с, то $D_{ж} \approx 1$ см²/сут. Отсюда следует, что принудительное перемешивание в жидких средах особенно необходимо.

Коэффициенты турбулентной диффузии можно ориентировочно оценить совместным решением уравнения второго закона Фика с гидродинамическими уравнениями Навье—Стокса и неразрывности потока [24]. Практически в работающих реакторах всегда происходит перемешивание, поэтому наиболее точно суммарный коэффициент диффузии D_0 или же количество G диффундирующего вещества определяют опытным путем, а затем эти данные переносят на моделируемый процесс с помощью критериальных уравнений.

Во в н у т р и д и ф ф у з и о н н о й о б л а с т и, т. е. когда общая скорость процесса лимитируется диффузией реагентов в порах зерна катализатора, существует несколько путей ускорения процесса. Можно уменьшать размеры зерна катализатора и соответственно путь молекул до середины зерна; это возможно, если одновременно переходят от фильтрующего слоя катализатора к кипящему. Можно изготовить для неподвижного слоя крупнопористые катализаторы, не уменьшая размеров зерен во избежание роста гидравлического сопротивления, но при этом неизбежно уменьшится внутренняя поверхность и соответственно понизится интенсивность работы катализатора по сравнению с мелкозернистым тонкопористым. Можно применять кольцеобразную

контактную массу с небольшой толщиной стенок. Наконец, можно готовить бидисперсные [20] или полидисперсные (мультидисперсные) [27, 28] катализаторы, в которых крупные поры являются транспортными путями к высокоразвитой поверхности, создаваемой тонкими порами малой длины (глубины).

Во всех этих случаях стремятся настолько уменьшить глубину проникновения реагентов в поры (и продуктов из пор), чтобы ликвидировать внутридиффузионное торможение и перейти в кинетическую область, когда скорость процесса определяется только скоростью собственно химических актов катализа, т. е. адсорбции реагентов активными центрами катализаторов, образования продукта и его десорбции.

Большая часть промышленных процессов, проходящих в фильтрующем слое, тормозится внутренней диффузией. В частности, такими являются крупномасштабные каталитические процессы конверсии метана с водяным паром, конверсии оксида углерода, синтеза аммиака, окисления диоксида серы, окисления нафталина и т. д.

Время τ , необходимое для диффузии компонента в поры катализатора на глубину l , можно определить из формулы Эйнштейна:

$$\tau = l^2 / (2D_0). \quad (1.13)$$

Эффективный коэффициент диффузии в порах определяют приближенно в зависимости от соотношения размеров пор и длины свободного пробега молекул. В газовых средах при длине свободного пробега λ молекулы компонента, меньшей эквивалентного диаметра поры $d = 2r$ ($\lambda < 2r$; r — радиус поры), принимают, что в порах происходит нормальная молекулярная диффузия, и вычисляют $D_0 = D$ по формуле (1.9) или другим формулам [24, 25].

При стесненном режиме движения, когда $\lambda > 2r$, определяют $D_0 = D_K$ по ориентировочной формуле Кнудсена:

$$D_K = \frac{2}{3} r \sqrt{8RT/(\pi M)}. \quad (1.14)$$

При $\lambda = 2r$

$$D_0 = D [1 - \exp(-2r/\lambda)]. \quad (1.15)$$

Диффузия в порах катализатора в жидких средах весьма затруднена вследствие сильного повышения вязкости растворов в узких каналах (аномальная вязкость). Поэтому для катализа в жидкостях часто используют дисперсные катализаторы.

Все приведенные выше формулы [(1.9)—(1.15)] применяют не только для вычисления абсолютных значений D_0 , но и для оценки влияния основных параметров технологического режима (входящих в эти формулы) на скорость процесса. Во многих каталитических процессах с изменением состава реакционной смеси и других параметров процесса может меняться механизм катализа, а также состав и активность катализатора, поэтому необходимо учитывать возможность изменения характера и скорости

процесса даже при относительно небольшом изменении его параметров.

Ввиду трудности определения константы скорости процесса в данных конкретных условиях как функции частных констант и коэффициентов диффузии [см. уравнение (1.4)], особенно в переходной области, т. е. при сопоставимых скоростях химических и диффузионных стадий, в практике предпочитают определять общую константу скорости k опытным путем и затем рассчитывать скорость процесса по уравнениям типа (1.3) и (1.3а) или (1.5).

АКТИВНОСТЬ КОНТАКТНЫХ МАСС

В качестве меры активности катализатора применяют различные показатели каталитического процесса.

1. Энергия активации каталитической реакции характеризует активность катализатора, но неудобна для применения вследствие ее размерности, экспоненциальной и обратной зависимости от температуры.

2. Предложено [29] применять разность скоростей химических реакций в присутствии катализатора ($u_{\text{кат}}$) и без него (u) с учетом доли объема реакционного пространства $\Phi_{\text{кат}}$, занимаемого катализатором и недоступного для реагирующих веществ:

$$A = u_{\text{кат}} - u(1 - \Phi_{\text{кат}}). \quad (1.16)$$

Такое выражение активности можно применять при постоянной движущей силе процесса ΔC [см. уравнения (1.3), (1.3а)].

3. Наиболее удобно характеризовать целесообразность применения катализатора для ускорения некаталитической реакции отношением констант скоростей каталитической $k_{\text{кат}}$ и гомогенной некаталитической k реакций:

$$A = \frac{k_{\text{кат}}}{k} \frac{k_0 \text{ кат} \exp[-E_{\text{кат}}/(RT)]}{k_0 \exp[-E/(RT)]} = \frac{k_0 \text{ кат}}{k_0} \exp[\Delta E/(RT)]. \quad (1.17)$$

Для каталитических реакций, в которых предэкспоненциальный множитель k_0 остается таким же, как в некаталитических реакциях ($k_0 \text{ кат} = k_0$):

$$k_{\text{кат}}/k = \exp[\Delta E/(RT)]. \quad (1.17a)$$

Уравнения (1.17) и (1.17а) можно применять для сравнения скоростей каталитического процесса с некаталитическим при постоянстве движущей силы реакции или для сравнения различных катализаторов.

В уравнениях (1.17) и (1.17а) снижение энергии активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической равно:

$$\Delta E = E - E_{\text{кат}}. \quad (1.18)$$

4. Для сравнения активности катализатора в какой-либо реакции при различных условиях используют в качестве меры

активности интенсивность процесса на данном катализаторе, выражаемую количеством продукта G_n , получаемого за 1 ч с единицы объема v катализатора:

$$A = G_n/(v\tau). \quad (1.19)$$

Количество продукта можно также относить к единице массы катализатора $G_{\text{кат}}$ или работающей площади поверхности S ; в последнем случае получают удельную активность $A_{\text{уд}}$:

$$A_{\text{уд}} = G_n/(G_{\text{кат}}\tau), \quad (1.20)$$

$$A_{\text{уд}} = G_n/(S\tau) = G_n/(S_{\text{уд}}\tau). \quad (1.21)$$

Здесь $S_{\text{уд}}$ — удельная площадь поверхности, м^2 на 1 м^3 катализатора.

5. Средние активности различных катализаторов в данном каталитическом процессе при избранных стандартных условиях $[(C, T, P, \omega, \tau) = \text{const}]$ часто проводят по степени превращения x основного исходного вещества. При любом ее выражении каталитическая активность определяется свойствами всей взаимодействующей системы, включающей катализатор и реакционную смесь.

Активность катализатора для процессов, протекающих в кинетической области, определяется прежде всего природой реагирующих веществ и специфичностью катализатора, т. е. активностью катализатора в процессе соответствует его активности в химической реакции. Однако в тех случаях, когда скорости химических и диффузионных стадий каталитического процесса сопоставимы, активность катализатора по отношению к процессу уже не совпадает с активностью его в химической реакции, не осложненной диффузией. Для такого процесса константа скорости зависит от коэффициентов диффузии из ядра потока к поверхности зерна и внутри пор зерна [см. уравнение (1.4)].

В результате для химического процесса общая активность может быть функцией многих параметров технологического режима и физических свойств катализатора:

$$A = f(C_{\text{кат}}, C_a, C_n, C'_n, \dots, C_{\text{п}}, C_{\text{прим}}, T, P, S_{\text{уд}}, d_{\text{з. ср}}, r_{\text{з}}, \omega, M_{\text{н}}, M'_{\text{н}}, \dots, M_{\text{п}}, \mu). \quad (1.22)$$

Здесь $C_{\text{кат}}, C_a, C_n, C'_n, C_{\text{п}}, C_{\text{прим}}$ — концентрации катализатора, активатора (промотора), исходных веществ, продукта, примесей соответственно; $d_{\text{з. ср}}$ — средний размер (диаметр) зерна; $r_{\text{з}}$ — эквивалентный радиус пор; $M_{\text{н}}, M_{\text{п}}$ — молекулярные массы исходных веществ и продукта соответственно. Остальные обозначения приведены выше.

В практических случаях большая часть независимых переменных, входящих в функциональную зависимость (1.22), остается неизменной или же изменяется настолько, что не влияет на активность катализатора. Однако каждая независимая переменная при значительном изменении условий может сказаться на активности катализатора.

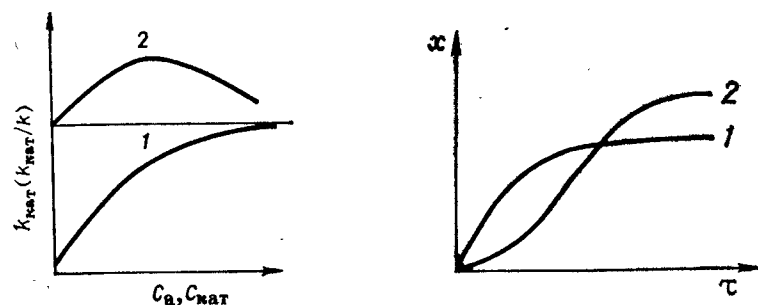


Рис. 1.2. Влияние концентрации катализатора $C_{\text{кат}}$ (1) и активатора C_a (2) на константу скорости каталитической реакции $k_{\text{кат}}$ или активность катализатора $k_{\text{кат}}/k$

Рис. 1.3. Изменение степени превращения x основного исходного вещества во времени для обычной (1) и автокаталитической (2) реакций при постоянстве температуры

Концентрация катализатора $C_{\text{кат}}$ влияет на активность при гомогенном катализе в соответствии с кривой 1 (рис. 1.2). Кинетическое уравнение суммарной каталитической реакции синтеза $A + B + K \rightleftharpoons AB + K$ имеет вид:

$$u = kC_A C_B C_{\text{кат}}^m \quad (1.23)$$

Здесь m — коэффициент, уменьшающийся от 1 до 0 с возрастанием избытка катализатора.

В контактных аппаратах гетерогенного катализа почти всегда имеется такой избыток катализатора в расчете на количество реагента А, единовременно находящегося в реакционном объеме, что можно принять $m = 0$. Однако концентрация каталитически активного вещества в контактной массе влияет соответственно уравнению (1.23).

Концентрация активатора C_a имеет значение в гомогенном и гетерогенном катализах (рис. 1.2, кривая 2). Избыток активатора при гетерогенном катализе может вызвать экранирование собственно катализатора в зернах контактной массы.

Значительное изменение концентрации исходных веществ $C_{\text{и}}$, $C_{\text{и}}$ может привести к замене одного лимитирующего этапа процесса другим. Соответственно изменится и вид кинетического уравнения. Так, в реакциях окисления органических примесей кислородом воздуха при большом избытке кислорода общая скорость процесса u не зависит от концентрации кислорода C_{O_2} , а при недостатке кислорода — пропорциональна ей. Кроме того, значительное изменение концентрации может привести к появлению нового химического соединения реагента с катализатором, дающего отдельную кристаллическую фазу, как правило, каталитически неактивную. Например, при окислении SO_2 в SO_3 на оксидованадиевом катализаторе сильное повышение концентрации диоксида серы приводит к образованию

кристаллов сульфата ванадила $VOSO_4$. Энергия активации реакции при этом возрастает более чем в 2 раза.

Повышение концентрации продукта $C_{\text{п}}$ обычно тормозит общую скорость реакции, так как при этом сдвигается адсорбционное равновесие и увеличивается поверхность катализатора, занятая продуктом. При катализе на пористых зернах катализатора возрастание концентрации продукта увеличивает внутренние и внешние диффузионные торможения. Сильное повышение концентрации продукта для некоторых реакций приводит к отравлению контакта. В автокаталитических процессах появление продукта и рост его концентрации ускоряет реакцию (рис. 1.3).

Повышение концентрации примесей $C_{\text{прим}}$ всегда снижает скорость реакции, однако градиент этого снижения в присутствии инертных по отношению к катализатору примесей невелик, в то время как незначительное содержание контактных ядов вызывает падение активности в несколько раз (см. рис. 2.26).

Температура среды T оказывает значительное влияние на скорость процесса, протекающего как в кинетической, так и в диффузионной областях. Температура в кинетической области влияет на константу скорости согласно уравнению Аррениуса (1.6).

Если известна константа скорости реакции k_1 при T_1 , то для расчета константы k_2 при T_2 в небольшом температурном интервале, соответствующем неизменной энергии активации E , применяют формулу Аррениуса в виде:

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (1.24)$$

При значительной разнице температур может измениться и энергия активации вследствие химических превращений катализатора (во взаимодействии со средой) или же структурных его изменений.

В диффузионной области k является функцией коэффициента диффузии.

Молекулярная диффузия зависит от температуры:

$$D = a_1 T^n, \quad (1.25)$$

где $n = 1,5 \div 2,2$ [25].

В области диффузии Кнудсена:

$$D_K = a_2 T^{0,5}. \quad (1.26)$$

При постоянстве всех параметров (кроме T), входящих в уравнение (1.14) и (1.9), размерные коэффициенты a_1 и a_2 также постоянны. Температурный коэффициент скорости процесса

$$\beta_T = k_{T+10}/k_T \quad (1.27)$$

в кинетической области изменяется в зависимости от температуры и энергии активации (рис. 1.4). В диффузионной области значение β_T в несколько раз меньше, чем в кинетической. При обычных

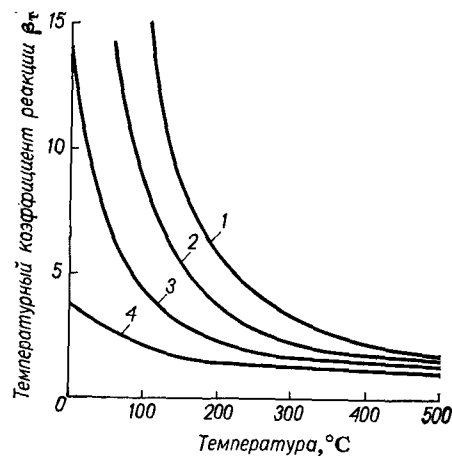


Рис. 1.4. Зависимость температурного коэффициента реакции β_T от температуры и энергии активации E , Дж/моль: 1 — 336; 2 — 252; 3 — 168; 4 — 84

температурах диффузионный температурный коэффициент $\beta_{д.т} = 1,1 \div 1,8$.

Увеличение давления в газовой среде влияет на активность так же, как и повышение концентрации реагентов. При возрастании давления может измениться порядок реакции. Коэффициент молекулярной диффузии, согласно уравнению

(1.9), обратно пропорционален давлению, а D_K не зависит от давления [см. уравнение (1.14)].

Ряд каталитических синтезов проводят при повышенном и высоком давлениях главным образом с целью смещения равновесия в сторону продукта. При этом давление влияет и на кинетику [30].

Структурные характеристики катализатора ($S_{уд}$, $d_{з.ср}$, r_3) оказывают сложное взаимосвязанное влияние на активность катализатора.

В кинетической области при равномерном распределении активных центров по поверхности катализатора его активность $A_{кат}$ (или константа скорости каталитической реакции $k_{кат}$) пропорциональна $S_{уд}$:

$$A_{кат} = a_1 S_{уд}. \quad (1.28)$$

Однако

$$S_{уд} = a_2 / r_3^m. \quad (1.29)$$

Следовательно

$$A_{кат} = a_3 / r_3^m. \quad (1.28a)$$

Во внутридиффузионной области при кнудсеновской диффузии

$$A_d = a_4 r_3^n, \quad (1.28б)$$

так как увеличение размера пор ускоряет диффузию по уравнению (1.14). Однако уравнение (1.29) сохраняет справедливость. Естественно, что уравнения (1.28), (1.28а), (1.28, б) и (1.29) справедливы при постоянстве всех других параметров, входящих в формулы (1.9)–(1.14) и функциональную зависимость (1.22). Величины a_1 – a_4 обобщают постоянство этих параметров.

В результате диалектического противоречия во влиянии $S_{уд}$ и r_3 на A при постоянстве $d_{з.ср}$ активность изменяется экстремально, согласно графиков на рис. 1.5, так как показатели сте-

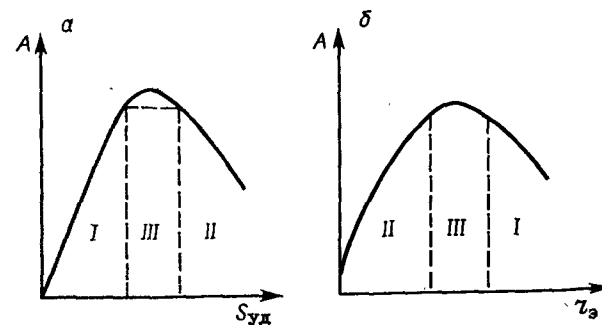


Рис. 1.5. Зависимость активности катализатора от удельной поверхности (а) и радиуса пор (б): I — кинетическая область; II — диффузионная область; III — переходная область

пени m и n изменяются от 1 до -1 , проходя через 0 в переходной области от кинетической к диффузионной, т. е. в области сопоставимости константы скорости реакции и коэффициента диффузии, отнесенного к длине l поры, которую можно выразить через r_3 или $d_{з.ср}$.

Совместное воздействие $S_{уд}$, $d_{з.ср}$ и r_3 показано на рис. 1.6. Рис. 1.5 и 1.6 показывают, что в кинетической области более активны тонкопористые катализаторы. Однако при увеличении размера зерна внутридиффузионное торможение для тонкопористых катализаторов (r_3') начинается раньше, чем для крупнопористых (r_3''), т. е. $d'_{кр} < d''_{кр}$ (см. рис. 1.6). Во внутридиффузионной области более высокую активность могут проявлять крупнопористые катализаторы.

Увеличение линейной скорости потока w приводит к уменьшению и затем полному снятию внешнедиффузионных торможений, т. е. к увеличению активности только во внешнедиффузионной области. Однако одновременно снижается движущая сила процесса ΔC вследствие осевого перемешивания исходных веществ с продуктами реакции.

Молекулярные массы исходных веществ M_n , M'_n ... и продуктов M_p имеют определяющее влияние на активность катализатора во внешне- и особенно во внутридиффузионных областях, т. е. когда, согласно уравнениям (1.8), (1.9) и (1.14), $k = b_1 D$ и $D = b_2 / \sqrt{M}$ [b_1 и b_2 — размерные коэффициенты, зависящие от ряда параметров уравнений (1.9) и (1.14)].

Вязкость среды μ не играет существенной роли при катализе газов, но в жидкофазном катализе, когда

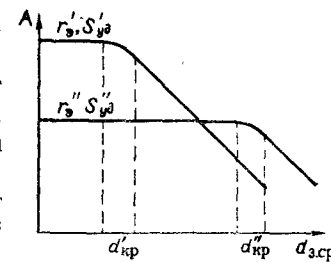


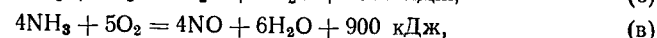
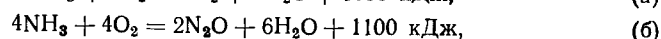
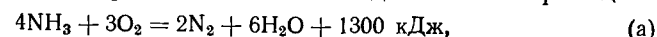
Рис. 1.6. Зависимость активности катализатора от размера зерен при разных размерах пор ($r'_3 < r''_3$; $S'_{уд} < S''_{уд}$)

лимитируют диффузионные стадии процесса, его константа скорости по формуле (1.12) обратна вязкости.

Следует отметить, что высота и диаметр слоя контактной массы, а также конструктивные параметры аппарата влияют на гидродинамику процесса, а через нее и на активность катализатора во внешедиффузионной области.

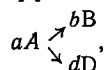
Для многомаршрутных параллельных реакций и последовательных превращений, особенно характерных для процессов органической технологии, не меньшее значение, чем активность, имеет селективность (избирательность I) действия катализаторов. Из ряда термодинамически возможных реакций селективный катализатор должен ускорять лишь реакцию получения целевого продукта. В результате температура целевого превращения понижается и побочные реакции подавляются.

Примером избирательного действия катализатора является процесс окисления аммиака в производстве азотной кислоты. Возможно несколько параллельных и последовательных реакций:



Однако платиновый катализатор весьма селективно ускоряет целевую реакцию (в), понижая температуру ее протекания, в то время как параллельные реакции (а) и (б) подавляются, несмотря на то, что термодинамически они более выгодны. Также подавляется и реакция (г), для быстрого прохождения которой необходимы более высокие температуры.

Для простейшей бимаршрутной реакции типа:



где A — основное исходное вещество, по которому определяют выход целевого продукта B ,

селективность можно рассчитать по формуле:

$$I = \frac{dG_B}{b/a(-dG_A)}. \quad (1.30)$$

Здесь G_A и G_B выражены в молях.

Общую (интегральную) селективность действия катализатора можно выразить отношением числа молей целевого продукта (например, G_B) к общему числу молей целевого и побочных продуктов:

$$I = G_B / (G_B + G_D). \quad (1.31)$$

Селективность зависит от тех же параметров, что и активность [см. зависимость (1.22)], но характер влияния параметров несколько отличается. Селективность, как правило, снижается

с увеличением времени контакта реагентов с катализатором (понижением объемной скорости), особенно для реакций, в которых целевой продукт является промежуточным в цепи последовательных превращений ($aA \rightarrow bB \rightarrow dD$):

Достижение равновесия в системе, направление реакции и выход продуктов в значительной степени определяются объемной скоростью V . Последняя представляет собой отношение приведенного к нормальным условиям объема газовой смеси, проходящего за один час V_c , к насыпному объему катализатора v :

$$V = V_c / v. \quad (1.32)$$

Определение активности и селективности отдельных катализаторов усложняется тем, что они могут изменяться в течение процесса под влиянием температуры и среды.

Взаимодействие между катализатором и средой не ограничивается влиянием катализатора на реагенты, а, как отмечено выше, имеется и обратная связь между средой и катализатором. Строго можно лишь говорить о каталитической активности всей системы в целом, включающей контактную массу и реакционную смесь [19—30]. В катализаторе под влиянием среды могут изменяться: состояние поверхности; структурные характеристики контактной массы; химический состав и, следовательно, свойства всего объема катализатора без образования новых фаз (растворение кислорода, водорода, азота); химический состав с образованием новых фаз (образование оксидов металлов в реакциях окисления, сульфатов при окислении SO_2 в SO_3).

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ

Каталитические процессы весьма разнообразны. Каждый из них (см. табл. 1) специфичен, что отражается и в конструкции реактора. Однако с развитием технического прогресса все в большей степени типизируются реакторы и все более четко классифицируются каталитические процессы и реакторы. Выше уже рассмотрено деление каталитических процессов по ряду признаков.

Классификация по фазовому составу имеет решающее влияние на устройство каталитических реакторов. В случае применения твердых катализаторов все каталитические процессы по виду основной фазы можно разделить на газовые и жидкостные. Наличие жидкой фазы в двух- или трехфазной системе предопределяет в основном вид катализатора, режим процесса и устройство реактора. Поэтому процессы в реагирующей системе газ—жидкость с твердым катализатором мы будем также относить к жидкостным.

Каталитические процессы в газах

Большую часть вырабатываемых катализаторов применяют в настоящее время для ускорения реакций в газовой (или паровой) среде. Каталитические процессы в газах проводят при самых раз-

личных параметрах технологического режима и соответственно разнообразных требованиях к физическим свойствам применяемых катализаторов: прочности, пористости, термостойкости, размерам и форме частиц и т. п.

В различных промышленных каталитических процессах температура бывает от близкой к нулю до 1200 °С, давление — от вакуума до 100 МПа, скорость газовой смеси — от нескольких сантиметров до нескольких метров в секунду; время контакта газа с катализатором колеблется от тысячных долей секунды до нескольких минут, а высота слоя катализатора изменяется от миллиметров до метров. В зависимости от условий требуются катализаторы с размерами зерен от нескольких микрометров до полутора-двух сантиметров, различной формы.

По тепловому эффекту процессы делят на экзо- и эндотермические.

Экзотермические процессы, происходящие с выделением теплоты, характеризуются наличием оптимальной температуры, соответствующей максимальному выходу продукта. Как показано на рис. 1.7, при постоянстве времени контакта τ газа с катализатором, давления P и концентраций C_H , C'_H исходных веществ выход продукта при возрастании температуры сначала повышается, а затем, вследствие смещения равновесия в сторону исходных веществ, снижается, обязательно проходя через максимум, соответствующий оптимальной температуре. В некоторых каталитических процессах при повышении температуры начинаются побочные реакции, и выход целевого продукта необратимо снижается значительно сильнее, чем по причине обратной реакции. Так происходит, например, при синтезе метанола и высших спиртов.

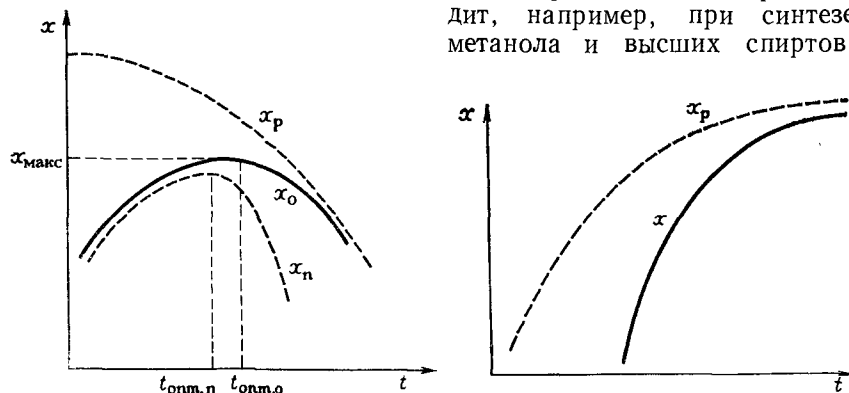


Рис. 1.7. Влияние температуры на выход продукта экзотермического обратимого процесса. Выход: x_p — равновесный; x_o — в обратимом одномаршрутном процессе; x_n — целевого продукта при наличии некаталитических побочных реакций [$(\tau, P, C_H, C'_H) = \text{const}$]

Рис. 1.8. Влияние температуры на равновесный (x_p) и действительный (x) выход продукта в эндотермическом обратимом процессе [$(\tau, P, C_H, C'_H) = \text{const}$]

Эндотермические процессы характеризуются монотонным возрастанием выхода продукта при повышении температуры (рис. 1.8). Однако и в этом случае могут возникнуть побочные реакции; поэтому выход целевого продукта (например, бутадиена при каталитическом превращении этилового спирта или бензина в процессе каталитического крекинга) может проходить через максимум, несмотря на то, что основная реакция эндотермическая.

Рациональные производственные температуры обычно ниже оптимальных для экзотермических и значительно ниже наибольших возможных для эндотермических процессов. Это объясняется тем, что при нагревании реагирующих масс уменьшается разность температур между греющими газами (жидкостями) и нагреваемыми реагентами; увеличиваются потери теплоты с отходящими теплоносителями (например, с топочными газами, а также через стенки реактора в окружающую среду). В экзотермических процессах необходимы затраты теплоты на подогрев поступающих в реактор газов до температуры зажигания катализатора $t_{зж}$ (наименьшей температуры, при которой начинается каталитическая реакция со скоростью, необходимой в производстве). Следовательно, весьма важно применять активные катализаторы с низким значением $t_{зж}$. В эндотермических процессах поступающие газы необходимо нагревать так, чтобы компенсировать эндотермический эффект, потери теплоты и вывести газы из реактора с температурой $t_k \gg t_{зж}$.

В ряде случаев повышение температуры ограничивается термостойкостью катализатора или реагентов и продуктов реакции. Так, при окислении диоксида серы на ванадиевых катализаторах $t_{зж} = 400-420$ °С, а самая высокая температура процесса составляет 600 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному огрублению структуры и падению активности катализатора. При окислении аммиака на железохромовых катализаторах верхний предел температуры ограничивается 750—800 °С. При окислении аммиака на термостойком платиновом катализаторе возможно повышение температуры до 900 °С; дальнейшее увеличение температуры приводит к прогрессивно возрастающей диссоциации аммиака и оксида азота.

Одной из важнейших причин, ограничивающих применение высоких температур в эндотермических процессах, является низкая термостойкость сталей, из которых изготавливают трубы теплообменников-подогревателей. Углеродистые стали деформируются при $t > 400-500$ °С, жаропрочные — при $t > 700$ °С и лишь дефицитные спецсплавы выдерживают температуру до 900 °С.

По степени смешения исходных веществ с продуктами реакции различают предельные режимы идеального вытеснения и полного (идеального) смешения [19, 31—33], а также промежуточные режимы неполного смешения, характерные для производственных реакторов.

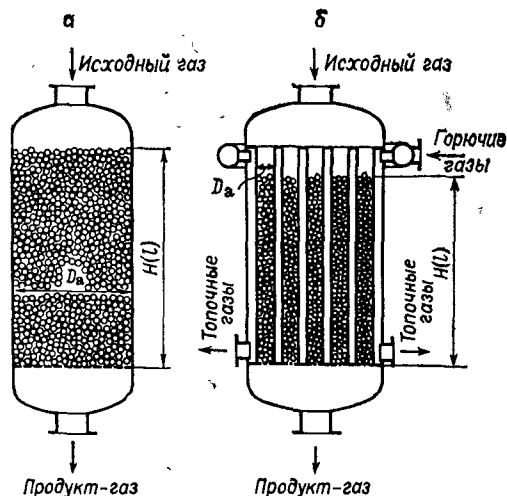


Рис. 1.9. Каталитические реакторы фильтрующего слоя в режиме работы близком к идеальному вытеснению:

а — однослойный адиабатический;
б — трубчатый политермический

Режим идеального вытеснения характеризуется таким ламинарным течением потока реагентов, при котором любой элемент объема движется по высоте (длине) аппарата параллельно другим элементам, не смешиваясь с предыдущими и последующими элементарными объемами [19].

Время пребывания любой молекулы τ' равно среднему τ_{cp} :

$$\tau' = \tau_{cp} = v/V_c = H/w. \quad (1.33)$$

Здесь H — высота реакционного объема.

В контактных аппаратах с неподвижным или взвешенным (кипящим) слоем катализатора под v обычно понимают полный объем слоя катализатора, под w — линейную скорость газа, отнесенную к полному сечению аппарата, и под H — высоту слоя катализатора. Таким образом, получают фиктивное время τ_f , которое больше истинного. Для перехода от фиктивного времени пребывания газа в слое к истинному τ_{cp} и используют отношение:

$$\tau_{cp} = \tau_f/\epsilon. \quad (1.34)$$

Здесь ϵ — порозность слоя, равная $v_{св}/v$; $v_{св}$ — свободный объем слоя, не занятый зернами катализатора.

К режиму идеального вытеснения приближается процесс в производственных аппаратах с неподвижным (фильтрующим) слоем катализатора при значительной высоте слоя ($H : D_a \geq 2$, где D_a — диаметр аппарата) и не очень больших линейных скоростях газового потока $w < 1$ м/с. Два типа таких реакторов представлены на рис. 1.9. При ламинарном течении газа через любой элементарный объем dv такого реактора или соответствующую ему высоту dH за время $d\tau$ количество целевого продукта в газовой смеси увеличивается на dG_{II} , соответственно концентрация продукта возрастает на dC_{II} , а выход его — на dx . Следовательно, скорость процесса равна:

$$u = \frac{dG_{II}}{d\tau}; \quad u = \frac{dC_{II}}{d\tau}; \quad u = \frac{dx}{d\tau}. \quad (1.35)$$

Принимая во внимание соотношение (1.33), можно также записать:

$$u = V_c \frac{dC_{II}}{dv} \quad \text{или} \quad u = w \frac{dC_{II}}{dH}. \quad (1.36)$$

В технической литературе используют те или иные выражения скорости [7, 9, 17, 19—21, 31] в зависимости от того, какие из входящих в них величин известны и удобны для применения в определенных условиях [см., например, уравнения (1.3), (1.3а)]. Если измеряют G_{II} во времени, то наиболее удобна формула:

$$u = \frac{dG_{II}}{d\tau} = kv\Delta C. \quad (1.37)$$

Здесь v — общий или свободный объем слоя катализатора и соответственно $\tau = \tau_f$ или $\tau = \tau_{cp}$; k — константа скорости, выражаемая уравнениями (1.4), (1.6), (1.24).

Нередко скорость процесса выражают производной концентрации C_{II} основного исходного вещества по высоте H слоя катализатора (или реакционного объема):

$$u = -w \frac{dC_{II}}{dH} = k\Delta C. \quad (1.38)$$

Для модельной реакции синтеза $aA + bB = dD$ движущая сила по закону действующих масс равна:

$$\Delta C = (C_A - C_A^*)^a (C_B - C_B^*)^b. \quad (1.39)$$

Здесь C_A , C_B — текущие концентрации исходных реагирующих веществ; C_A^* и C_B^* — их равновесные концентрации.

Ряд обратимых реакций еще недостаточно изучен, и определение общей константы скорости $k = f(k_1, k_2)$ и общей движущей силы ΔC затруднено. Поэтому общую скорость реакции u выражают разностью скоростей прямой $\vec{u}_1$ и обратной $\overleftarrow{u}_2$ реакций:

$$u = \vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2 = k_1 \Delta C_1 - k_2 \Delta C_2. \quad (1.40)$$

Здесь $\Delta C_1 = C_A^a C_B^b$; $\Delta C_2 = C_D^d$.

Для необратимых реакций и обратимых вдали от равновесия принимают $\Delta C_2 = 0$. Так, для прямой реакции первого порядка уравнение (1.3а) можно записать через степень превращения основного вещества x :

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k\Delta C = k(1-x). \quad (1.41)$$

Откуда

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x}. \quad (1.42)$$

Кинетические уравнения идеального вытеснения применяют для расчета однослойных, многослойных и трубчатых реакторов с фильтрующими слоями катализатора [19, 31, 33], а также для

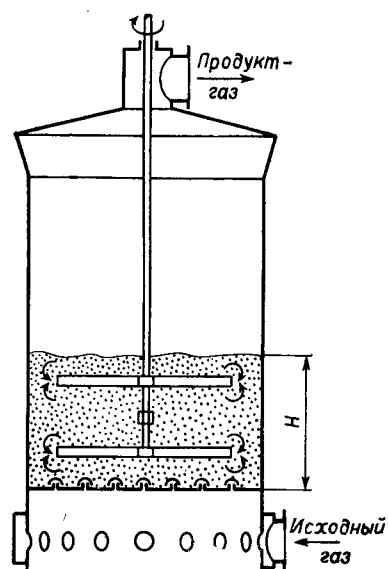


Рис. 1.10. Каталитический изотермический реактор кипящего слоя с мешалкой, с режимом работы, близким к полному смешению

реакторов с организованным (заторможенным) кипящим слоем [17, 34]. Реакторы с движущимся катализатором [7, 19] и с потоком взвеси катализатора [7] обычно рассчитывают также по формулам идеального вытеснения. Кроме того, формулы (1.35)–(1.41) применяют для расчета реакторов периодического действия.

Кинетическая модель реактора, т. е. характеристическое уравнение, применимое для определения времени контакта τ в реакторе вытеснения для необратимой реакции n -го порядка по основному веществу А, идущей без изменения объема:

$$\tau = C_{A_n} \int_0^x \frac{dx}{k C_{A_n}^n} = C_{A_n} \int_0^x \frac{dx}{k C_{A_n}^n (1-x)^n}. \quad (1.43)$$

Здесь C_{A_n} — начальная (на входе в реактор) концентрация основного исходного вещества, определяющего скорость реакции.

При неизменной константе k

$$\tau = \frac{1}{k C_{A_n}^{n-1}} \int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n}. \quad (1.44)$$

Режим полного смешения характеризуется столь турбулентным течением потока реагентов, при котором любой элементарный объем реагирующей смеси мгновенно перемешивается со всем содержимым реактора, так как скорость циркуляционных движений газа (жидкости) по высоте и сечению во много раз больше скорости линейного движения по оси реактора. Время пребывания в реакторе отдельных молекул может теоретически изменяться от нуля до бесконечности и $\tau' \neq \tau_{cp}$. В реакторах полного смешения температуры и концентрации реагентов во всем реакционном объеме постоянны.

К режиму полного смешения приближаются каталитические процессы в реакторах свободного взвешенного (кипящего) слоя, не заторможенного какими-либо насадками, при не очень больших высотах слоя ($H < 1$ м) и высоких скоростях газового потока, в 2–4 раза превышающих критическую скорость начала

взвешивания. Практически полное перемешивание достигается в аппаратах кипящего слоя, снабженных мешалкой (рис. 1.10). Сравнение типичных кривых кинетики химического процесса в реакторах вытеснения и смешения представлено на рис. 1.11.

В реакторах периодического действия и проточных реакторах идеального вытеснения (рис. 1.11, а) скорость реакции непрерывно уменьшается во времени, т. е. по высоте слоя катализатора ($\tau = aH$), поэтому кинетика и выражается дифференциальными уравнениями типа (1.37), (1.44). Среднее значение концентрации исходного вещества, определяющего ΔC по уравнению (1.39), выражается формулой:

$$C_{cp} = (C_n - C_k) / [2,3 \lg (C_n / C_k)]. \quad (1.45)$$

Здесь C_n и C_k — начальная (на входе в реактор) и конечная концентрации исходного вещества.

В проточных реакторах приближенно полного смешения реагенты смешиваются с продуктами реакции на весьма малой высоте слоя (за малый промежуток времени). Текущая концентрация исходного вещества постоянна почти по всей высоте слоя и равна конечной C_k (рис. 1.11, б). Следовательно, текущая движущая сила [см. уравнение (1.39)] и степень превращения x являются величинами постоянными, т. е. справедливы следующие равенства:

$$\Delta C = \Delta C_{cp} = \Delta C_k = \text{const}; \quad x = x_{cp} = x_k = \text{const}. \quad (1.46)$$

Поэтому скорость процесса при приближении к полному перемешиванию можно с достаточной для технических расчетов точностью определить отношениями [ср. с уравнением (1.35)]:

$$u = G_n / \tau; \quad u = C_n / \tau; \quad u = x / \tau. \quad (1.47)$$

Кинетические уравнения, аналогичные соотношениям (1.37) и (1.41), будут следующие:

$$u = G_n / \tau = kv \Delta C_k \text{ или } u = x / \tau = k(1-x). \quad (1.48)$$

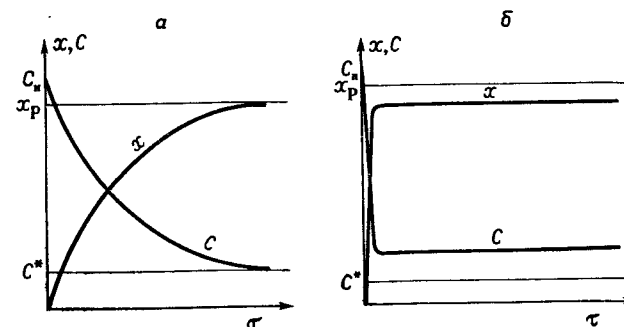


Рис. 1.11. Зависимость выхода продукта (степени превращения) x и концентрации исходного вещества C от времени для процессов: а — идеального вытеснения; б — полного смешения

При этом константа скорости окажется иной, чем для идеального вытеснения [ср. с уравнением (1.42)]:

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{1-x}. \quad (1.49)$$

Значения констант скорости процесса в реакторах смешения, как правило, намного больше, чем в реакторах вытеснения, а движущая сила процесса (ср. рис. 1.11, а и 1.11, б) намного меньше. В реальных аппаратах неполного смешения кривые x и C занимают промежуточное положение между кривыми, представленными на рис. 1.11, а и рис. 1.11, б. Развернутое кинетическое уравнение (1.5) пригодно для расчета процесса в реакторах вытеснения и смешения.

Характеристическое уравнение для определения времени контакта газа в реакторе смешения для необратимой реакции n -го порядка по основному веществу А, идущей без изменения объема:

$$\tau = \frac{C_{A_n} x}{k C_{A_n}^n} = \frac{C_{A_n} x}{k C_{A_n}^n (1-x)^n} = \frac{1}{k C_{A_n}^{n-1}} \frac{x}{(1-x)^n}. \quad (1.50)$$

Для реакторов с неполным смешением реагентов применяют диффузионную модель, в которой используется характеристическое уравнение идеального вытеснения с добавлением члена, учитывающего перемешивание согласно второму закону Фика:

$$-\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = D_z \frac{\partial^2 C_A}{\partial H^2} - k C_A^n. \quad (1.51)$$

Здесь D_z — эффективный коэффициент диффузии, сочетающий молекулярное и конвективное (турбулентное) перемешивание; H — высота слоя катализатора.

По кинетическим уравнениям смешения иногда рассчитывают реакторы кипящего слоя [17, 35]. В отличие от реакторов с одним или несколькими фильтрующими слоями катализатора, для расчета которых применяют уравнения идеального вытеснения, в реакторах с кипящим слоем создаются иные условия для работы катализатора. Прежде всего катализатор для кипящего слоя (КС) должен быть износостойчивым при перемешивании и трении; его прочность на истирание должна быть на порядок выше, чем в реакторах с неподвижными слоями.

В реакторах с неподвижными слоями гидравлическое сопротивление ΔP возрастает по экспоненте с уменьшением зерна катализатора, а в реакторах КС оно не зависит от размера зерна при данной высоте слоя. Поэтому в реакторах КС применяют мелкозернистые катализаторы, что дает возможность полностью использовать внутреннюю каталитическую поверхность. В отличие от реакторов с неподвижным слоем в реакторах КС нет местных перегревов в слое и в зерне (вследствие его малых размеров), температура по высоте слоя постоянна, поэтому требования к тер-

мостойкости катализатора понижаются. В реакторах с неподвижным слоем, в особенности в трубчатых (см. рис. 1.9, б), для устранения местных перегревов или охлаждений желательно применять катализаторы с повышенной теплопроводностью.

Следует отметить, что кинетические уравнения полного смешения применяют для расчета жидкофазных реакторов с мешалками, используемых в производстве катализаторов.

По температурному режиму процессы и соответствующие им реакторы делят на адиабатические, изотермические и поли-термические.

Адиабатические процессы происходят без отвода (или подвода) теплоты из слоя катализатора при ламинарном потоке газа, текущего по принципу идеального вытеснения. В результате температура по высоте слоя изменяется по уравнению адиабаты пропорционально тепловому эффекту реакции q_p , концентрации C_n основного исходного реагента в газовой смеси и степени его превращения x . Уравнение адиабаты в зависимости от известных параметров процесса и задачи расчета выражается различно [9, 19, 35].

Так, для однослойного аппарата, хорошо теплоизолированного снаружи (см. рис. 1.9, а), применяют следующие уравнения (плюс — для экзотермических процессов, минус — для эндотермических):

$$t_k = t_n \pm Q_p / (G_c \bar{c}), \quad (1.52)$$

$$t_k = t_n \pm [Q'_p / (G_c \bar{c})] x, \quad (1.53)$$

$$t_k = t_n \pm q_p C_n x / \bar{c}, \quad (1.54)$$

$$\Delta t = \lambda_a x. \quad (1.55)$$

Здесь t_n , t_k — начальная и конечная температуры на входе газа в слой катализатора и на выходе из него; Q_p — общее количество теплоты, фактически выделившееся в результате экзотермической реакции (+) или необходимое для компенсации эндотермических процессов (—); Q'_p — общее количество теплоты реакции при полном превращении основного исходного вещества ($x = 1$); G_c — количество реакционной смеси; $\bar{c}$ — средняя теплоемкость; q_p — тепловой эффект реакции на единицу (моль, кг) основного исходного вещества; C_n — концентрация основного реагента; $\Delta t = \pm (t_k - t_n)$; λ_a — коэффициент адиабатического разогрева газовой смеси, равный тангенсу угла наклона адиабатической линии к оси ординат (рис. 1.12, а и б).

Коэффициент λ_a рассчитывают следующим образом:

$$\lambda_a = Q'_p / (G_c \bar{c}) = q_p C_n / \bar{c}. \quad (1.56)$$

В промышленности часто применяют многослойные (многополочные) контактные аппараты [9, 19, 36], а также однослойные аппараты, работающие в циклическом процессе [2, 7, 9, 19]. Для каждого последующего слоя многополочного контактного аппарата, а также для реакторов, работающих в циклических процессах, уравнение адиабаты имеет вид:

$$t_k = t_n \pm \lambda_a (x_k - x_n). \quad (1.57)$$

Здесь x_k и x_n — степень превращения исходного вещества на выходе из слоя катализатора (конечная) и на входе в данный слой (начальная).

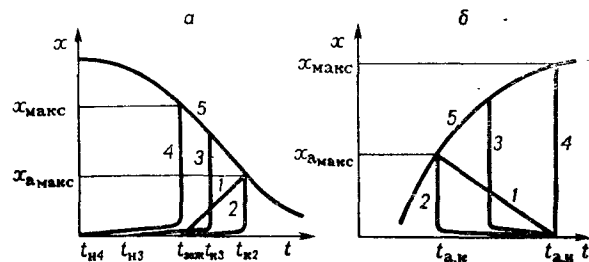


Рис. 1.12. Температурный режим однослойных изотермических реакторов смешения и адиабатических реакторов вытеснения для обратимых реакций:

а — экзотермический процесс (1 — адиабата вытеснения; 2, 3, 4 — соответственно изотермы смешения при $t_n = t_{\text{жж}}$, при $t_n > t_{\text{жж}}$, при $t_n = t_{\text{жж}}$; б — эндотермический процесс (1 — адиабата вытеснения; 2, 3, 4 — соответственно изотермы смешения без подвода теплоты в слой ($t_n = t_{\text{жж}}$), с подводом теплоты при частичной компенсации эндотермического эффекта, при полной компенсации эндотермического эффекта подводом теплоты; 5 — равновесная кривая $x_p = f(t)$)

Изотермические процессы протекают при постоянной температуре во всем слое катализатора, т. е. в любой точке $t = t_n$. Более или менее полное приближение к изотермичности слоя катализатора может быть достигнуто при: а) непрерывной компенсации теплового эффекта реакции; б) малых тепловых эффектах реакции, концентрации исходного вещества или степени превращения, т. е. при небольшом значении $q_p C_{\text{н}} x$, когда температура в слое может выравниваться за счет теплопроводности катализатора; в) перемешивании газа и катализатора.

В аппаратах кипящего слоя [17] при перемешивании зерен эффективная теплопроводность слоя катализатора в сотни раз больше, чем неподвижного слоя, и температурный режим близок к изотермическому. Если в кипящем слое нет теплообменных элементов, то при хорошей тепловой изоляции он является одновременно изотермическим и интегрально адиабатическим и t_n можно определить по одной из формул (1.52)–(1.57).

Сравнение температурного режима однослойных адиабатических реакторов вытеснения (см. рис. 1.9) и изотермических реакторов смешения (см. рис. 1.10) представлено на рис. 1.12.

Для экзотермических процессов при начальной температуре газа $t_n = t_{\text{жж}}$ конечная температура, соответствующая максимальному (например, равновесному) выходу продукта $x_{\text{макс}}$, одинакова как при адиабатическом (прямая 1), так и при изотермическом (кривая 2) процессах. Однако преимущество изотермического процесса состоит в том, что его средневременная температура больше средневременной температуры адиабатического процесса в m раз:

$$m = t_n \cdot 2,3 \lg(t_n/t_k)/(t_n - t_k). \quad (1.58)$$

Следовательно, константа скорости реакции, возрастающая с повышением температуры по экспоненте уравнения Аррениуса

(1.4), в изотермических реакторах при значительном тепловом эффекте может быть во много раз выше, чем в адиабатических. При большом значении $q_p C_{\text{н}} x$ следует использовать изотермичность для повышения движущей силы процесса и $x_{\text{макс}}$ путем уменьшения начальной температуры ниже температуры зажигания, что допустимо в изотермических реакторах смешения. Теоретически минимальная температура газа, поступающего в реактор смешения, соответствует кривой 4 (см. рис. 1.12) и рассчитывается по уравнению адиабаты:

$$\Delta t = t_k - t_n = t_{\text{жж}} - t_{n4} = q_p C_{\text{н}} x / \bar{c}. \quad (1.59)$$

Практически температура в слое катализатора должна быть выше $t_{\text{жж}}$ и, соответственно газ должен поступать с температурой выше t_{n4} .

Из приведенных рассуждений следует, что разработка технологии приготовления катализаторов с низкой температурой зажигания имеет наибольшее значение для адиабатических процессов в неподвижном слое, а также благоприятно сказывается на выходе продукта изотермических процессов в кипящем слое катализатора.

Для эндотермических процессов при равенстве начальных температур изотермы и адиабаты $t_{а.н}$ изотермический режим (кривая 2, рис. 1.12, б) приводит к снижению средней температуры слоя катализатора, по сравнению с адиабатическим (кривая 1, рис. 1.12, б), и, следовательно, к снижению скорости процесса. Однако, используя высокую эффективную теплопроводность слоя и весьма большие коэффициенты теплоотдачи в изотермических реакторах смешения, следует подводить теплоту непосредственно в слой катализатора и достигать увеличения максимальной степени превращения по сравнению с адиабатой (см. изотермы 3 и 4 на рис. 1.12, б).

Полимермические процессы, в которых тепловой эффект реакции частично компенсируется за счет подвода или отвода теплоты, осуществляются в трубчатых контактных аппаратах, при этом катализатор может быть расположен в трубах (см. рис. 1.9, б) или в межтрубном пространстве [19]. Сравнение температурных режимов на рис. 1.13 показывает, что полимермический процесс в одном слое катализатора дает возможность повышать выход по сравнению с адиабатическим. В пределе при полной компенсации теплового эффекта реакции за счет отвода или подвода теплоты полимермический процесс переходит в изотермический и достигаются наивысшие степени превращения.

Однако трубчатые аппараты существующих конструкций не позволяют осуществлять режимы, близкие к изотермическим; в них наблюдаются местные перегревы или переохлаждения катализатора, увеличивается гидравлическое сопротивление по сравнению с полочными аппаратами, которые к тому же проще устроены и менее металлоемки. Поэтому в ряде производств [2,

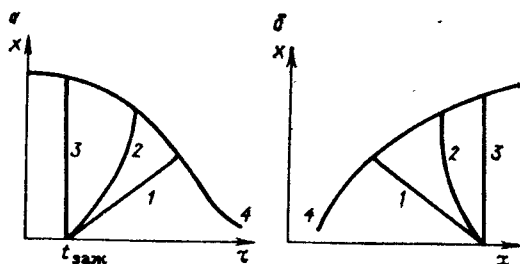


Рис. 1.13. Сравнение температурных режимов обратимых реакций в однослойных реакторах для экзотермических (а) и эндотермических (б) процессов: 1 — адиабата; 2 — политерма; 3 — изотерма; 4 — равновесная кривая

19, 37] предпочитают применять катализаторы в многополочных аппаратах с промежуточным теплообменом, которые обеспечивают такой же выход продукта, как и трубчатые, при лучшей сохранности катализатора и меньшем гидравлическом сопротивлении.

Каталитические процессы в жидкой фазе

Твердые катализаторы применяют в жидкой среде гораздо реже, чем в газовой. Однако в органической технологии имеется ряд крупномасштабных процессов гидрирования тяжелых углеводородов и жиров в жидкой фазе на металлических или сульфидных катализаторах, а также процессы дегидрирования, окисления, полимеризации и т. п. [2, 7—9, 18, 36]. Рассмотренные выше классификация и закономерности процессов в газовой фазе на твердых катализаторах в основном относятся и к жидкофазным процессам с учетом их специфики, однако гетерогенный катализ в жидкостях изучен в меньшей степени, чем в газах.

Применяя катализаторы в жидкой фазе, следует иметь в виду, что скорость некаталитических реакций в расчете на единицу реакционного объема в жидкостях в 10^3 — 10^4 раз больше, чем в газах, а коэффициент молекулярной диффузии в 10^3 — 10^4 раз меньше, чем в газах. Поэтому эффективность применения катализаторов в жидкой фазе [см. уравнение (1.16)] меньше, чем в газовой. Применение катализаторов в жидкой фазе необходимо сопровождать интенсивным перемешиванием для снятия внешнел диффузионных торможений. Мелкопористые катализаторы неэффективны из-за сильного увеличения вязкости жидкостей в порах и соответствующего снижения коэффициента диффузии [см. уравнение (1.12)]. Для увеличения поверхности контакта в жидкой среде целесообразно применять мелкодисперсные непористые катализаторы, однако при этом ухудшаются условия выделения катализатора (отстаивание, фильтрование, центрифугирование) из жидкой массы после каталитического реактора.

Обычно реагенты находятся в растворителе, который может влиять и на катализатор. Следовательно, при разработке катализаторов для жидкофазных процессов надо учитывать возможное

растворение компонентов катализатора в растворителе, а также вероятность адсорбции растворителя на катализаторе и замедления целевого процесса или снижения селективности катализа. В общем катализатор должен быть инертным в отношении растворителя, и при исследовании необходимо одновременно подбирать как катализатор, так и соответствующий растворитель.

В жидкой среде катализ протекает по гетерогенно-гомогенному механизму значительно чаще, чем в газовой. Это происходит по ряду причин: 1) вследствие большей скорости, чем в газовых средах, гомогенной некаталитической реакции, интенсивность которой часто бывает соизмерима с гетерогенной реакцией на твердых катализаторах; 2) в жидких средах нередко катализатор выступает лишь как возбудитель цепной радикальной реакции, которая продолжается гомогенно в растворе; 3) вследствие влияния растворителя.

Термостойкость катализатора в жидких средах обычно не имеет такого значения, как в газовых. Повышение температуры как средство интенсификации катализа в жидкофазных процессах используют гораздо реже, чем в газовых, так как оно вызывает резкий рост парциальных давлений компонентов и, как следствие, необходимость применения дорогостоящих реакторов (автоклавов).

Влияние концентрации катализатора $C_{кат}$ в жидкой фазе на константу скорости процесса выражается кривой 1 (см. рис. 1.2) и описывается формулой:

$$k_{кат} = k + aC_{кат}^m \quad (1.60)$$

Здесь a — размерный коэффициент пропорциональности; m — показатель степени (с ростом концентрации изменяется от 1 до 0 в соответствии с кривой 1 на рис. 1.2).

Аппроксимируя начальный участок кривой (при малых значениях $C_{кат}$) как прямую, нередко пишут, что скорость процесса пропорциональна концентрации катализатора, что достаточно точно лишь для малого содержания его в жидкости.

Реакторы жидкофазных каталитических процессов в основном представляют собой смесители с механическими мешалками, а также с пневматическими или струйно-циркуляционными перемешивающими устройствами [2, 9, 24]. Обычно устанавливают каскадные батареи из 3—7 смесителей, через которые последовательно протекает реакционная смесь.

В каждом реакторе перемешивание близко к полному, поэтому для модельной реакции синтеза $A + B + K \rightleftharpoons AB + K$ при избытке вещества В скорость выражается уравнением:

$$G_n/\tau = kvC_A C_B^n C_{кат}^m = kv\Delta C_{кат} \quad (1.61)$$

Здесь C_A , C_B — конечные концентрации исходных веществ.

При возрастании избытка вещества В и катализатора К показатели степени n и m снижаются от единицы до нуля.

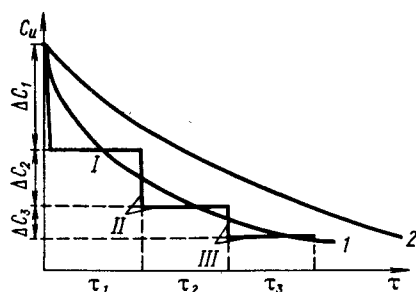


Рис. 1.14. Зависимость снижения концентрации $C_{И}$ основного исходного реагента от времени τ при полном смешении в каскаде из трех реакторов:

1, 2 — при идеальном вытеснении в кинетической и диффузионной областях соответственно; ΔC_1 , ΔC_2 и ΔC_3 — в I, II и III реакторах соответственно; $\Delta C_1 > \Delta C_2 > \Delta C_3$ при $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$

Концентрация основного исходного вещества (например, А) в батарее из трех реакторов снижается согласно ломаной линии

на рис. 1.14. При достаточном числе реакторов в батарее (5—7) ломаная линия приблизится к кривой идеального вытеснения. Тогда можно рассчитать процесс во всей батарее по уравнению (1.37), в котором v — общий объем жидкости во всех реакторах. Отметим, что рис. 1.14 может иллюстрировать катализ в газовой среде применительно к многополочному аппарату смешения, в частности в аппарате кипящего слоя.

Для процессов в системе газ—жидкость с применением твердого катализатора используют различные конструкции барботажных реакторов и другие типы аппаратов, характерные для системы Г—Ж—Т [19, 24].

Глава 2

ОСНОВЫ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ

ОСНОВНЫЕ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Выбор катализатора для того или иного процесса определяется в основном технологическими и экономическими соображениями [2, 19]. Для оценки контактных масс необходимо знать производительность (активность), селективность, ожидаемый срок службы, стоимость и др.

Высокая производительность (интенсивность, активность) катализатора [см. уравнения (1.20) и (1.21)] достигается определенным сочетанием химического состава с оптимальными микро- и макроструктурой. Она находится также в прямой зависимости от технологических параметров ведения процесса (см. гл. 1).

Интенсивность работы I катализатора можно рассчитать по формулам [19]:

$$I = V_K C_{ПРП}, \quad (2.1)$$

$$I = V_H C_{И} x_{ПРП} \beta_V. \quad (2.2)$$

Здесь V_K и V_H — конечная (на выходе из слоя катализатора) и начальная (на входе в слой катализатора) объемные скорости газа соответственно, m^3 в 1 ч

на 1 m^3 катализатора; $C_{П}$ и $C_{И}$ — объемные доли продукта (на выходе из слоя катализатора) и основного исходного вещества (на входе в слой катализатора) соответственно; x — степень превращения основного исходного вещества, доля единицы; $\rho_{П}$ — плотность чистого продукта, kg/m^3 ; β_V — коэффициент пересчета начальной объемной скорости в конечную, учитывающий изменение объема реакционной смеси.

Во взвешенном (кипящем) слое катализатора в результате использования более мелких частиц достигается более полная реализация внутренней поверхности, чем при работе в неподвижном слое, значение степени использования η поверхности стремится к единице, а процесс, как правило, протекает в кинетической области [17].

Избирательность (селективность) действия катализатора [см. формулы 1.30—1.31] наряду с его высокой активностью имеет очень большое значение, особенно в процессах органической технологии, когда термодинамически возможен ход параллельных и последовательных реакций [38].

Срок службы катализатора * в промышленном реакторе — один из параметров, который особенно сложно оценить в лабораторных условиях. Это связано с тем, что снижение каталитической активности вызывается многими факторами, которые недостаточно установлены. Так, закоксовывание поверхности контактных масс, химическое отравление, рекристаллизация, закупорка пор и другие процессы дезактивации [9, 39, 40] могут происходить по-разному в лабораторном реакторе и в промышленности. Срок службы катализатора может быть выражен: 1) в единицах времени, например в секундах для катализаторов крекинга и в годах для катализаторов синтеза аммиака; 2) промежутком времени между регенерациями или общей продолжительностью работы до полной потери активности; 3) массой продукта, полученного за все время службы катализатора. Срок полезной службы катализатора гораздо короче отрезка времени до полной потери активности. Иногда выгодней заменить катализатор, активность которого упала до определенного уровня, на свежий, нежели продолжать эксплуатацию «старого». Это зависит от многих экономических факторов. На рис. 2.1 представлена экономичность службы катализатора в крупнотоннажном химическом производстве [2]. При создании нового катализатора или модификации имеющегося с целью повышения срока службы следует учитывать такие обстоятельства: 1) простой при замене катализатора; 2) размеры промышленного реактора; 3) стоимость замены катализатора; 4) потери, связанные со снижением производственной мощности и 5) сложность приготовления высокоэффективного катализатора.

Температура зажигания — минимальная температура, при которой катализатор имеет активность, достаточную

* Влияние реакционной среды на катализаторы и процессы их дезактивации рассмотрены ниже.

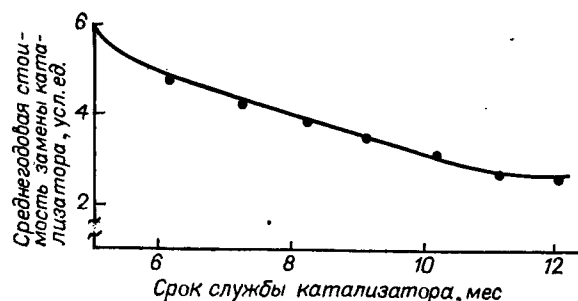


Рис. 2.1. Экономичность службы катализатора в крупнотоннажном химическом производстве

для автотермической работы в промышленных условиях. Этот показатель является особенно существенным при проведении высокотемпературных обратимых реакций в адиабатических реакторах с неподвижным слоем.

Согласно уравнению адиабаты (2.3) конечная температура t_K пропорциональна степени превращения x в данном слое:

$$t_K = t_H + \lambda_{ax} \quad (2.3)$$

[см. также уравнения (1.52)—(1.57)].

Для адиабатических экзотермических процессов понижение температуры зажигания $t_{зак}$, кроме экономии энергии на подогрев поступающего газа, позволяет повысить выход продукта x в данном слое катализатора (рис. 2.2) [17]. В реактор фильтрующего слоя нельзя подавать газ при температурах ниже температуры зажигания, так как это вызовет потерю автотермичности, постепенное охлаждение всего слоя и прекращение работы реактора.

Температура зажигания находится в прямой зависимости от активности катализатора, природы и концентрации исходных реагентов.

Теплопроводность зерен катализатора является важным показателем, так как способствует выравниванию температуры в слое, снижает Δt адиабатических процессов. Если высок тепловой эффект реакции, особенно существенна высокая теплопроводность, позволяющая устранять местные перегревы, которые приводят к понижению выхода продукта и возможному

уменьшению активности контактной массы. В эндотермических процессах крупнозернистый катализатор с низкой теплопроводностью может снизить активность из-за нарушения активированной адсорбции в глубине зерна, капиллярной конденса-

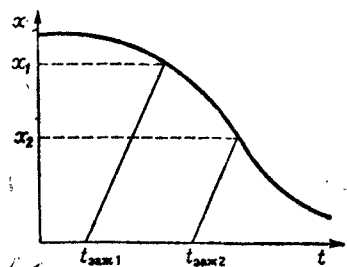


Рис. 2.2. Зависимость выхода продукта от температуры зажигания катализатора

ции паров реагентов в порах, изменения химического состава и т. д.

Повышенная теплопроводность зерен особенно важна для трубчатых аппаратов с отводом (или подводом) теплоты от слоя катализатора через стенки труб.

Прочность и изнosoустойчивость зерен катализатора должны обеспечить его эксплуатацию в промышленном реакторе в течение нескольких лет [17, 20, 40]. В неподвижном слое катализатор теряет прочность вследствие изменения температур, эрозии газовым или жидкостным потоком реагентов, давления слоя вышележащих зерен, достигающего в трубчатых и шахтных реакторах высоты 5 м. Прочность на раздавливание катализаторов неподвижного слоя колеблется от 0,7 до 11 МПа. В реакторах со взвешенным слоем катализатора и с движущимся катализатором под прочностью понимают прежде всего изнosoустойчивость зерен при ударах и трении их друг о друга, о стенки реактора и теплообменных элементов. Нормы истирания и уноса катализатора в виде пыли из реактора составляют для катализаторов кипящего слоя обычно 1—3 %.

Малая стоимость катализатора является также одной из важных его характеристик, хотя стоимость израсходованного катализатора (потери его) составляет, как правило, незначительную часть себестоимости продукта. Снижение себестоимости контактных масс достигается в основном заменой дорогостоящих металлов (например, платины, серебра и др.), входящих в состав контактных масс, менее активными, но и более дешевыми (оксидами железа, хрома, ванадия и т. д.) [22]. Тонкое диспергирование катализатора на носителе также позволяет снизить стоимость [41]. Такого же эффекта можно достичь, применяя более рациональные технологии катализаторов с более полным использованием всех видов сырья и интенсивной непрерывно работающей аппаратуры [2, 17, 19].

СОСТАВ КОНТАКТНЫХ МАСС

В основном контактные массы — это сложные системы, состоящие из ряда компонентов, каждый из которых несет свою функциональную нагрузку. Однако в целом активность катализатора не есть аддитивная величина двух или нескольких соединений, а может принимать экстремальные значения, соответствующие определенным свойствам системы в целом. Причем последняя окончательно формируется под действием реакционной среды. Исследования, проведенные рядом ученых [20, 42] в области катализа, показали, что под действием реакционной среды устанавливается химический состав, характеризуемый определенной активностью, которая подчас не находится в прямой зависимости от исходного состояния контактной массы.

Катализатор — это участник химического взаимодействия между реагентами. Причем процессы воздействия реакционной

смеси на катализатор не обязательно являются стадиями каталитической реакции. Учитывая это обстоятельство, необходимо изучение кинетики реакций гетерогенного катализа как в стационарном, так и при нестационарном состоянии катализатора. Катализаторы представляют собой сложные системы, которые помимо основных активных веществ могут содержать промотирующие добавки и носитель. Кроме того, под действием реакционной среды состав контактных масс, как правило, трансформируется и соответственно усложняется.

Промотором (активатором) называют добавку к катализатору небольшого количества вещества, которое может быть само по себе каталитически неактивным в отношении данной реакции, но сильно повышает активность собственно катализатора. Это своего рода катализаторы для катализаторов [42, 43]. Эффективность действия промоторов зависит от их количества (см. рис. 1.2). При определенном соотношении активного компонента и промотора наблюдается максимум активности.

По классификации, данной Ч. Сеттерфилдом [39], промоторы делят на два основных класса: текстурные, оказывающие физическое воздействие, и структурные, природа влияния которых химическая.

Текстурные промоторы присутствуют в катализаторе, как правило, в виде мелких частичек и оказывают тормозящее действие на спекание активной фазы. Эффективность промотора связана с его дисперсностью, которая должна быть значительно выше, нежели таковая активной составляющей. Текстурные промоторы должны иметь высокую температуру плавления, например: у Al_2O_3 $t_{\text{пл}} = 2027^\circ\text{C}$, у SiO_2 — 1700°C , у Cr_2O_3 — 2435°C , у MgO — 2802°C и т. д. Текстурные промоторы не изменяют энергии активации реакции. Примером текстурного промотора может быть оксид алюминия, вводимый в малых количествах в железный катализатор синтеза аммиака [44], или же оксид хрома в цинк-хромовом катализаторе синтеза метанола. Оксид хрома уменьшает спекание оксида цинка, который в «чистом виде» является хорошим катализатором, но очень быстро теряет свою активность из-за образования больших кристаллов [19, 45—47].

Структурные (химические) промоторы изменяют химический состав катализатора. При этом механизм их действия сложен и не однозначен. Они могут следующим образом воздействовать на катализатор: а) ускорять образование промежуточных соединений; б) создавать дефекты в кристаллической решетке или промежуточные замещения; в) изменять электронную структуру катализатора, т. е. облегчать присоединение или отрыв электронов в кристалле, и, следовательно, изменять прочность хемосорбции.

В отличие от текстурных промоторов, структурные изменяют энергию активации реакции. Так, введение K_2O в железный катализатор синтеза аммиака изменяет хемосорбционные

свойства катализатора по отношению к водороду и кинетику реакции.

Смешанные катализаторы отличаются тем, что практически все компоненты в них находятся в соизмеримом количестве и являются активными в отношении данной реакции [44, 47, 48]. Составляющие смешанных контактных масс в процессе их формирования могут реагировать между собой с образованием нового, более активного соединения. Так, железомолибденовый катализатор окисления метанола в формальдегид представляет собой молибдат железа, получающийся при соотношении оксидов молибдена и железа, равном 1,5 : 1. Катализатор, содержащий иное соотношение оксидов, будет менее активен в результате существования двух фаз — молибдата железа и избытка MoO_3 или Fe_2O_3 [49]. В железомедном катализаторе окисления диоксида серы происходит образование сложных совместных железомедных соединений типа CuFeO_2 , CuFe_2O_4 , Fe_2CuO_4 , что обеспечивает повышение активности по сравнению с чистыми оксидами железа и меди [50]. Повышенная активность смешанных катализаторов может быть связана с тем, что реакция протекает на границе раздела фаз и на нее влияют поверхности различных типов.

Катализаторы на носителях являются широко распространенным типом сложных контактных масс. При подборе носителей следует иметь в виду их определенные основные характеристики: 1) необходимые механические свойства, в том числе прочность на раздавливание и истирание, твердость; 2) стабильность в условиях реакции и регенерации (в том числе термостойкость и коррозионная устойчивость); 3) пористость, определяемую средним размером пор и распределением объемов пор по радиусам [39, 51, 52].

В настоящее время все шире используют синтетические носители, которые имеют по сравнению с природными материалами ряд преимуществ. К таковым можно отнести: постоянство химического состава; возможность регулирования пористой структуры, что позволяет ее оптимизировать; возможность получения катализаторов в виде гранул заданных формы, размеров и др. [41].

Оптимальное сочетание указанных характеристик прежде всего удалось получить для оксида алюминия, силикагеля и активного угля. Именно эти материалы широко распространены как носители.

Носитель не должен спекаться в условиях реакции. Спекание обычно начинается при температуре, составляющей 0,5 от температуры плавления. Следовательно, носитель должен иметь очень высокую температуру плавления. У металлов заметная подвижность поверхностных частиц появляется при температурах, в три раза меньших температуры плавления. Поэтому такие металлы, как Cu, Ag, Au, с точкой плавления около 1300 К для поддержания большой поверхности почти всегда должны быть нанесены на носитель или же должны содержать текстурный промотор. Переходные металлы Fe, Co и Ni, плавящиеся примерно при

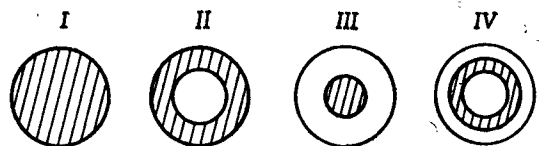


Рис. 2.3. Схематическое изображение распределения нанесенного активного компонента

1800 К, становятся подвижными при температуре выше 520—570 К. Металлы платиновой группы плавятся при высоких температурах, но их наносят на носитель в целях экономии [39].

Тип и характер пористой структуры носителей определяют распределение активного компонента по зерну. В ряде работ [20, 53, 54] принято деление нанесенных катализаторов на четыре основных типа: 1 — с равномерным распределением активного компонента; 2 — «корочковый», в котором активный компонент сосредоточен у периферии гранул; 3 — активный компонент сосредоточен в центре зерна (тип «яичного желтка»); 4 — активный компонент сосредоточен в слое, удаленном от внешней поверхности. Все четыре типа изображены схематично на рис. 2.3. При отсутствии диффузионных торможений целесообразно распределение активного компонента по типу 1. Для процессов, протекающих в диффузионной области, эффективно иметь катализатор 2-го типа. Преимущества катализаторов 3- и 4-го типов прежде всего связываются не с макрокинетическими факторами, а с технологическими [55]. Но и с точки зрения макрокинетики есть указания [56] на то, что для последовательных реакций, таких, как $A \rightarrow B \rightarrow C$, избирательность процесса по целевому продукту C увеличивается при использовании катализаторов 3- или 4-го типов.

Локальное и макроскопическое распределение активной составляющей зависят от структурных и физико-химических характеристик носителя, количества активного компонента, механизма взаимодействия активного компонента с поверхностью носителя и условий синтеза [55]. Определенное распределение активного компонента создается при пропитке и сушке. В работах [55, 56] показано, что в зависимости от формы связи активного компонента с поверхностью носителя нанесенные контактные массы делят на две группы: сорбционные и пропиточные. В первой группе катализаторов активный компонент связывается с поверхностью носителя за счет сорбции на стадии пропитки; во второй — количество сорбированной активной составляющей очень мало по сравнению с ее общим количеством, так как в этом случае активный компонент в основном связывается с поверхностью носителя при сушке путем механического осаждения.

В пропитанном носителе соотношение между сорбированным и осажденным активным компонентом в равновесных условиях определяется изотермой сорбции, т. е. равновесной связью ме-

жду поверхностной концентрацией C_m , равновесной концентрацией раствора C и макроструктурой носителя [55]. Можно записать следующее балансовое соотношение:

$$a = C_m S_{уд} / v_{уд} = f(C) S_{уд} / v_{уд} = (C_0 - C) v_p / v_{уд} m - u_0 C. \quad (2.4)$$

Здесь a — равновесная концентрация сорбированного компонента в расчете на единицу объема пор; $S_{уд}$ — удельная внутренняя площадь поверхности; $v_{уд}$ — удельный объем пор; C_0 — начальная концентрация раствора; v_p — объем раствора; m — масса носителя; u_0 — начальная насыщенность носителя чистым растворителем.

Тип катализатора определяется отношением между количеством сорбированного и растворенного активного компонента:

$$\kappa(C) = \frac{a}{C} = \frac{f(C) S_{уд}}{C v_{уд}} = \frac{K(C) S_{уд}}{v_{уд}} = \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) v_p / v_{уд} m - u_0. \quad (2.5)$$

Здесь $\kappa(C) = f(C)/C$ — характеристика изотермы сорбции, которая в линейной области изотермы совпадает с константой Генри.

В случае нелинейной изотермы сорбции лэнгмюровского типа параметр κ сохраняет постоянное значение в области Генри, а при росте количества активной составляющей $C_0 V_p$ в системе и соответствующего насыщения поверхности убывает до минимального значения, отвечающего концентрации насыщенного раствора $C_{нас}$:

$$\kappa_{нас} = \kappa(C_{нас}) = C_m^H S_{уд} / (C_{нас} v_{уд}). \quad (2.6)$$

Здесь $C_m^H S_{уд}$ — предельная сорбционная емкость грамма носителя.

При $\kappa \gg 1$ компонент находится преимущественно в сорбированном виде (сорбционные катализаторы), а при $\kappa \ll 1$ — пропиточные катализаторы.

Необходимый состав контактной массы в значительной степени определяется условиями протекания каталитического процесса, составом исходной смеси (в частности, влажностью, наличием посторонних инертных или ядовитых примесей), температурой и гидродинамикой процесса [4, 12].

Активность катализаторов, т. е. собственно активных веществ, связана с положением элементов, составляющих периодическую систему. Подбор катализаторов даже для таких хорошо изученных реакций, как окисление аммиака, метанола, нафталина, диоксида серы, синтез аммиака, высших спиртов, конверсия оксида углерода, является эмпирическим, требует длительного поиска и усовершенствования [19, 20, 44].

Прямой переход от эмпирических методов подбора к точной теории предвидения каталитического действия достаточно сложен. Имеются лишь отдельные прогнозы создания катализаторов с заданными свойствами. Так, существует корреляция между положением элемента в периодической системе и каталитической активностью. Элементы, расположенные в правой верхней части таблицы, образуют оксиды, хорошо ускоряющие процессы дегидратации и крекинга.

В окислительно-восстановительных реакциях наибольшей активностью обладают металлы VIII группы, содержащие элементы с частично незаполненными *d*-оболочками, но наблюдаются определенные различия в зависимости от катализируемой реакции.

Катализаторами могут быть и редкоземельные элементы с недостроенными *f*-оболочками. В большинстве случаев активность первоначально возрастает с увеличением числа *d*-электронов, проходит через максимум, положение которого определяется природой катализируемой реакции, а затем падает.

Вопрос об активности соединений, например оксидов металлов, более сложен, поскольку приходится учитывать такие факторы, как характер химической связи между элементами, структура кристаллической решетки, полупроводниковые свойства оксидов и т. д.

Для полупроводниковых контактных масс, имеющих в своем составе переходные элементы, как и для металлов, наибольшая активность достигается вблизи окончания заполнения зоны переходных элементов, после чего наступает более или менее резкое снижение. Но есть и отклонения от общей тенденции.

Что касается кислотно-основного катализа, то в периодической системе в пределах отдельных групп кислотность соединений и соответственно их каталитическая активность в отношении реакций кислотного катализа снижаются с увеличением порядкового номера основного элемента. При перемещении в больших периодах слева направо кислотность соединений и каталитическая активность в отношении указанных реакций возрастают. Противоположным образом снижается активность в отношении реакций основного катализа [57].

Необходимо учитывать, что катализатор должен обладать химическим сродством хотя бы к одному из компонентов реакции. Исключаются химически инертные вещества и те из химически активных для данной системы, которые образуют прочные соединения с реагентами. Пригодность того или иного вещества в качестве катализатора в какой-то мере оценивается определенными термодинамическими соотношениями.

В гетерогенном катализе большее признание получила теория поверхностных промежуточных соединений адсорбционного типа [20, 58]. Принимая за основу термодинамический принцип, исследователи максимально активным образом считают тот, у которого адсорбционный потенциал (*q*) равен полусумме энергий реагирующих связей (S_p).

Из выказанного выше следует, что между удельной каталитической активностью и значениями *q* существует прямая связь [59]. Так, в процессе окисления SO_2 каталитически активными соединениями являются оксид ванадия(V) и платина. Однако энергия связи S_p кислорода с V_2O_5 превышает значение S_p для платины.

При сравнении активности некоторых оксидов металлов замечено, что она возрастает с понижением энергии связи кислорода, которая зависит от легкости изменения валентного состояния катиона металла в оксиде, определяемого его электронной структурой. Отсюда вытекает возможность регулирования каталитической активности оксидных катализаторов путем введения добавок. Добавка оксидов, содержащих более электроотрицательный катион, уменьшает энергию связи кислорода и соответственно повышает каталитическую активность, причем последняя возрастает с увеличением порядкового номера промотирующего металла.

По значению S_p оксиды можно разбить на следующие группы [58]:

	а	б	в
S_p	Менее 50	50—70	Более 80
Оксиды	Ag_2O ; Co_3O_4 ; MnO_2 ; NiO ; CuO	Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 ; FeO ; CdO ; SnO_2 ; V_2O_5 ; Cr_2O_3	VO_3 ; ZnO ; WO_3 ; MoO_3 ; TiO_2 ; Sb_2O_5

Если базироваться на термодинамическом принципе подбора активных катализаторов для окислительных процессов, то наиболее активными должны быть оксиды группы «а». В действительности наивысшей активностью обладают оксиды металлов группы «б» и особенно V_2O_5 . Следовательно, значение S_p не является единственным критерием каталитической активности.

Энергетические факторы необходимо сочетать со структурными соответствиями молекул реагентов и катализаторов [60]. Так, в элементарной ячейке V_2O_5 имеются такие расстояния между атомами кислорода, которые весьма близки к длине связи между атомами углерода в молекуле бензола и других ароматических веществ. Оксид ванадия — хороший катализатор для процессов окисления толуола и нафталина во фталевый ангидрид [58].

В заключение следует отметить, что проблема подбора активных и избирательных катализаторов для химических реакций до сих пор не реализована, несмотря на многочисленные попытки решить ее на основе тех или иных представлений о сущности и механизме каталитического действия.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КАТАЛИЗАТОРОВ

При создании катализаторов необходимо предусмотреть их максимальную производительность, селективность и устойчивость в работе. Только созданием определенного химического состава эти показатели не обеспечить. Таким образом, на современном этапе научные основы приготовления катализаторов включают формирование оптимальной пористой структуры. В последние годы с использованием уже известных активных химических соединений, в основном вследствие совершенствования структуры, получены новые более эффективные контактные массы [40, 51, 61].

Пористая структура катализатора характеризуется главным образом радиусом пор r , их объемом v и площадью поверхности S . Согласно строению и физико-химическим свойствам пористые тела принято делить на два основных класса: губчатые и корпускулярные (ксерогели) [51, 55, 62, 63]. Твердые тела губчатой структуры пронизаны конусными, цилиндрическими и бутылкообразными порами.

В корпускулярных (глобулярных) структурах поры образованы промежутками между касающимися частицами (корпускулами, глобулами), составляющими основу, скелет материала [51, 63]. Существуют смешанные структуры, в которых комбинируются оба вида пор [51]. Примерами катализаторов различного типа могут служить: алюмосиликатные катализаторы крекинга (корпускулярные); пористые стекла, некоторые угли (губчатые); никелевые катализаторы, имеющие корпускулярную структуру из частиц никеля, которые в свою очередь пронизаны цилиндрическими, бутылкообразными порами, сформировавшимися при удалении порообразователя (смешанная структура).

Глинистые материалы, которые достаточно широко используют в катализе, имеют пластинчатую (слоистую) структуру. Они состоят из пластинок, ширина которых много больше толщины. Поры имеют щелевидную и клиновидную форму [55, 64]. Волокнистые материалы типа асбеста также находят применение при создании катализаторов (а. с. СССР 929211). Особняком стоят цеолиты и ряд других микропористых материалов [65].

Из всех перечисленных структур наиболее распространенной является корпускулярная (глобулярная) [51], в которой определяющими являются два параметра: размер глобул и плотность их упаковки. Изменения этих параметров во многом определяют разнообразие пористых структур. Характеристики пористого тела (удельная площадь поверхности, объем и размер пор), а также различные свойства (адсорбционные, диффузионные, механические, капиллярные и другие) являются функцией этих двух параметров.

Для удобства расчета геометрии глобулярных структур сделано допущение об их моносферности. В таком случае размер глобул моносферной глобулярной модели возможно получить из удельной площади поверхности или как среднее экспериментальное значение с помощью микроскопа.

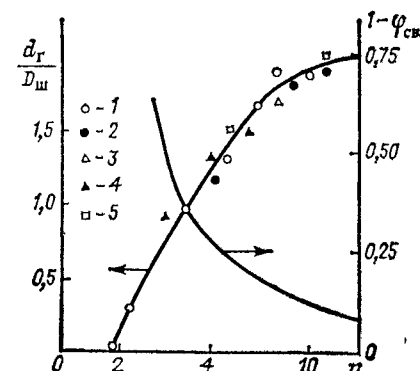
Плотность упаковки численно может быть выражена пористостью $\varphi_{св}$, т. е. долей объема пористого тела, приходящегося на поры (относительный свободный объем, $\text{см}^3/\text{см}^3$):

$$\varphi_{св} = v/(v + v_r), \quad (2.7)$$

а размер глобул модели вычислен из удельной площади поверхности ($S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$) образца:

$$D = 6 \cdot 10^3 / (\rho_{ист} S_{уд}). \quad (2.8)$$

Рис. 2.4. Интерполяционные кривые зависимости степени заполнения $(1 - \varphi_{св})$ и относительного размера горла $d_r/D_{ш}$ от числа контактов n для упаковок шаров: 1 — точки для выбранных правильных упаковок шаров; 2—5 — экспериментальные точки по результатам разных работ для случайных упаковок шаров; d_r — диаметр горла пор; $D_{ш}$ — диаметр шара



Здесь v и v_r — объем пор и глобул, которые находят из кажущейся и истинной плотности [51]; D — диаметр глобул, мм; $\rho_{ист}$ — истинная плотность частиц, $\text{г}/\text{см}^3$.

Второй параметр модели определяется из пористости $\varphi_{св}$; по этой величине можно определить число контактов каждой глобулы с соседними (n). Для определения n используют зависимость пористости от n (рис. 2.4) [66, 67]. Диаметр полости поры ($D_{п.п}$) можно выразить диаметром вписанного в нее шара ($D_{ш}$), а размер горла ($D_{г.п}$) диаметром вписанной в него окружности (D). Ниже приведены характеристики правильных упаковок шаров [20]:

Число контактов	4	6	8	12
Пористость, %	65,99	47,64	31,98	25,95
k_1	1,016	0,476	0,246	0,184
k_2	0,915	0,414	0,225	0,155
k_3	1,00	0,732	0,291	0,225

Примечание. $k_1 = v_{п.п} \cdot D_{ш}^3$; $k_2 = D_{г.п} \cdot D$; $k_3 = D_{п.п} \cdot D_{ш}$ (здесь $v_{п.п}$ — объем поры на 1 шар).

Число n , равное 12, соответствует плотнейшим упаковкам — гексагональной или кубической гранцентрированной; $n = 8$ — кубической объемно-центрированной; $n = 6$ — простой кубической; $n = 4$ — тетраэдрической. В геометрически подобных системах, таким образом, с различным размером глобул пористость и число контактов одной глобулы сохраняются.

В случае моносферной однородной модели, если значение внутренней площади поверхности катализатора отнесено не к единице массы ($S_{уд}$), а к единице объема ($S'_{уд}$), получим [51]:

$$S'_{уд} = \varphi_{св} \pi r^2 p. \quad (2.9)$$

Здесь r — радиус глобулы; p — число глобул в 1 см^3 катализатора.

Относительный объем v_r , занимаемый глобулами, составляет $(1 - \varphi_{св})$, где свободный объем $\varphi_{св}$ не зависит от размера сферических глобул и определяется способом упаковки.

Объем глобул в 1 см^3 катализатора, выраженный через размер и число глобул в нем, будет равен:

$$1 - \varphi_{св} = \frac{4}{3} \pi r^3 p. \quad (2.10)$$

Внутренняя площадь поверхности 1 см³ катализатора, выраженная через свободный объем и радиус глобулы, ориентировочно составляет:

$$S'_{уд} = \frac{4\pi r_g^2 (1 - \varphi_{св}) \cdot 3}{4\pi r_g^3} = \frac{3(1 - \varphi_{св})}{r_g}. \quad (2.11)$$

Таким образом, внутренняя площадь поверхности глобулярного монодисперсного катализатора обратно пропорциональна радиусу (размеру) глобул, т. е. она обратно пропорциональна эквивалентному радиусу пор, которые представляют собой зазоры между глобулами. Следовательно, скорость реакции u в кинетической области пропорциональна площади поверхности пор и обратно пропорциональна их радиусу:

$$u = a_1 S, \quad (2.12)$$

$$S = a_2 / r. \quad (2.13)$$

Здесь a_1 и a_2 — коэффициенты пропорциональности.

Для перехода на глобулы неправильной формы Г. К. Боресков предлагает ввести выражение для гидравлического радиуса $r_{гидр}$ [20]. При беспорядочной упаковке глобул оно запишется как отношение свободного объема к внутренней площади поверхности 1 см³ катализатора:

$$r_{гидр} = \frac{\varphi_{св}}{S'_{уд}} = \frac{\varphi_{св} r_g}{3(1 - \varphi_{св})}. \quad (2.14)$$

Пористые материалы классифицируются не только по геометрии пор, но и по их размерам. Существует ряд классификаций именно по этому признаку [51]. Деление, предлагаемое тем или иным автором, является чисто условным. Так, М. М. Дубинин определяет три типа пор: макропоры, для которых нижний предел радиуса кривизны можно принять 100—120 нм (1000—1200 Å); переходные поры, у которых эффективный радиус кривизны лежит в пределах от 120 до 1,5 нм и, наконец, микропоры с радиусом менее 1,5 нм [68]. А. В. Киселев основными признаками для отнесения адсорбентов к тому или иному типу структуры считает характеризующие их изотермы адсорбции; всего же выделено четыре типа [69]. И. Е. Неймарк расширяет классификацию Киселева до пяти типов, вводя уточнение в виде подгрупп с их характеристикой [51, 65].

Протекание той или иной реакции на поверхности катализатора всегда связано с транспортировкой реагирующих веществ и продуктов реакции к участкам внутренней поверхности и от них. Как указано (см. гл. 1), в зависимости от условий процесса, активности, пористой структуры и размеров зерен катализатора процесс могут лимитировать собственно химические превращения (кинетическая область) либо диффузионные торможения (диффузионная область) [39, 51, 70].

Степень уменьшения концентрации реагентов от периферии к центру частицы (зерна) катализатора определяет эффективность использования его внутренней поверхности (или пор). Степень использования внутренней поверхности η , определяемая как отношение наблюдаемой скорости реакции к скорости реакции при полном использовании внутренней поверхности, имеет специфическую функциональную зависимость от основных параметров пористости в различных областях протекания реакции. Скорость каталитической реакции, отнесенная к единице объема зерна катализатора u' , зависит от скорости реакции u_s , отнесенной к единице поверхности катализатора (удельной каталитической активности), от площади поверхности $S'_{уд}$ и ее доступности, которая характеризуется степенью использования внутренней поверхности η :

$$u' = u_s S'_{уд} \eta. \quad (2.15)$$

Удельная активность катализатора данного химического состава приблизительно постоянна, и максимум скорости реакции отвечает максимуму произведения $S'_{уд} \eta$. Пористую структуру, обеспечивающую это условие, считают оптимальной [20, 71].

Степень использования внутренней поверхности определяется безразмерным параметром Ψ (модуль Тиле). Этим же параметром удобно количественно оценивать границу областей протекания реакции:

$$\Psi = L \left[\frac{3(1 - \varphi_{св})}{\varphi_{св} D_0 r_g} \frac{u_s}{C} \right]^{0.5}. \quad (2.16)$$

Здесь L — расстояние от периферии до центра зерна, м; C — концентрация основного компонента у поверхности зерна катализатора, моль/м³; D_0 — в м²/с; u_s — в моль/(м²·с).

При $\Psi < 0,5$ процесс идет в кинетической области и степень использования внутренней поверхности близка к единице. При $\Psi > 2,5$ процесс протекает в области внутренней диффузии, используется лишь ограниченная приповерхностным слоем зерна часть катализатора. В этой области степень использования внутренней поверхности примерно обратно пропорциональна Ψ , а эффективная глубина l_0 проникновения реагентов в пористое зерно для реакции n -го порядка выражается соотношением:

$$l_0 = \sqrt{D_0 / (kC^{n-1})}. \quad (2.17)$$

Когда скорость реакции намного превосходит скорость подвода реагентов, макроскопическая кинетика определяется процессами транспорта и не отражает истинной скорости реакции на поверхности, ее зависимости от температуры, концентрации и других параметров.

Внешняя диффузия является лимитирующей стадией процесса лишь в случае очень быстрых реакций, которые полностью протекают на внешней поверхности катализатора; тогда применяют непористые контактные массы.

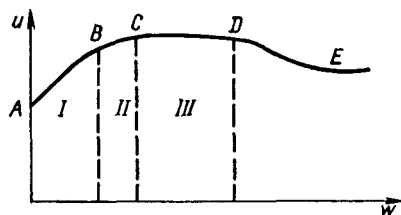


Рис. 2.5. Влияние линейной скорости потока реагентов на скорость процесса
Области: I — внешнEDIффузионная; II — переходная; III — внутридиффузионная или кинетическая

Переход внешнEDIффузионной области во внутридиффузионную или кинетическую связан с линейной скоростью w подаваемых реагентов. На рис. 2.5 показано, как влияет значение w на скорость процесса в каждой из перечисленных областей. Участок AB соответствует внешнEDIффузионной области, участок CD, параллельный оси абсцисс, — внутридиффузионной или кинетической, а далее по мере роста w увеличивается перемешивание, снижается ΔC и уменьшается u . Наконец после точки E наступает полное перемешивание.

При выборе наиболее выгодной макроструктуры катализатора, отвечающей максимальной его активности, следует учитывать характерные особенности каждой области протекания процесса с тем, чтобы достичь высоких скоростей реакции.

МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

Сложное нерегулярное строение пористых тел не дает возможности точно описать макроструктуру катализаторов и соответственно процессы, происходящие в них. Поэтому реальную пористую структуру заменяют моделью, которая представляет собой твердый каркас или свободное пространство пористой массы в виде совокупности элементов правильной геометрической формы [47, 72].

Моно- и бидисперсные структуры

В кинетической области скорость реакции в единице объема зерна для монодисперсных структур [73]:

$$u' = u_S S_{уд} \eta = u_S \Phi_{св} \eta / r_{гидр}, \quad (2.18)$$

$$u_S = 3(1 - \Phi_{св}) / r_r. \quad (2.19)$$

Во внутридиффузионной области:

$$\eta = 1/\Psi. \quad (2.20)$$

Тогда с учетом уравнений (2.11) и (2.16) имеем:

$$u' = \frac{1}{L} \left[\frac{3(1 - \Phi_{св}) u_S C \Phi_{св} D_a}{r_r} \right]^{0.5}. \quad (2.21)$$

Во внутридиффузионной области при молекулярной диффузии, когда D не зависит от радиуса [73], скорость реакции обратно пропорциональна корню квадратному из радиуса глобул (размера пор), а при течении Кнудсена, когда D_K пропорционален r_r (r), скорость реакции не зависит от радиуса пор.

На рис. 2.6 представлена зависимость активности монодисперсного катализатора от размера пор [73]. Участок 1 кривой, где наблюдается практически обратно пропорциональная зависимость, характеризует кинетическую область; участки 2 и 3 кривой — области молекулярной и кнудсеновской диффузии соответственно. По мере уменьшения радиуса пор возрастает скорость процесса, до тех пор, пока не вступают в силу диффузионные торможения, при этом падение степени использования поверхности несколько компенсирует эффект увеличения ее при уменьшении радиуса пор. В области диффузии Кнудсена наступает полная компенсация (участок 3), т. е. по мере уменьшения радиуса пор усложняется возможность использования внутренней поверхности и скорость течения процесса не зависит от ее значения.

Модель монодисперсного катализатора идеализирует глобулярную структуру. Для получения количественных соотношений, связывающих отдельные ее параметры между собой, принимают все глобулы равновеликими.

С целью увеличения степени использования внутренней поверхности предложен бидисперсный катализатор, где транспортировка реагентов и продуктов реакции в основном осуществляется через крупные поры [22, 73]. Зерно такого катализатора образовано частицами радиусом $r_{г1}$, которые в свою очередь состоят из глобул радиусом $r_{г2}$. Размер крупных пор — транспортных каналов — должен превышать длину свободного пробега молекул, диффундирующих в глубь зерна.

Скорость реакции в катализаторе бидисперсной структуры [73]:

$$u'_6 = (1 - \Phi_2) \frac{u_S \Phi_1}{r_{гидр}} \frac{1}{L} \left\{ \frac{D_2 r_{гидр} C}{(r_{гидр2} / r_{гидр1}) [\Phi_1 (1 - \Phi_2) / \Phi_2]} \right\}. \quad (2.22)$$

Здесь индекс «1» относится к первичным глобулам, индекс «2» — ко вторичным.

Скорость реакции в случае монодисперсной структуры, слагаемой глобулами радиуса $r_{г1}$ [51]:

$$u'_{ми} = u_S \frac{\Phi_1}{r_{гидр1}} \frac{1}{L} \left(\frac{D_1 r_{гидр1} C}{u_S} \right)^{0.5}. \quad (2.23)$$

Увеличение скорости реакции, благодаря переходу к бидисперсной структуре при одинаковом размере первичных частиц $r_{г1}$ и зерен катализатора (если в обоих случаях процесс протекает во внутридиффузионной области), выразится соотношением:

$$\frac{u'_6}{u'_{ми}} = \left[\frac{D_2 \Phi_2 (1 - \Phi_2)}{D_1 \Phi_1} \right]^{0.5}. \quad (2.24)$$

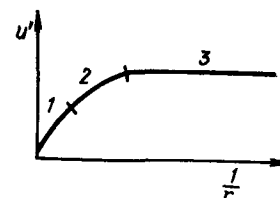


Рис. 2.6. Влияние размера пор на каталитическую активность, отнесенную к единице объема зерна монодисперсного катализатора

Мультидисперсная (полидисперсная) модель пористой структуры

При синтезе катализаторов в промышленных условиях, очевидно, трудно создать как монодисперсную, так и строго бидисперсную структуру. О монодисперсной структуре, например, можно говорить только в статистическом смысле, ибо помимо глобул одинакового размера, составляющих большинство и определяющих характер структуры, всегда имеется некоторый диапазон размеров глобул (радиусов пор).

Из данных [17, 20, 74], а также опыта работы авторов по формированию и изучению пористой структуры катализатора для окисления SO_2 [51] становится очевидным целесообразность построения еще одной, на наш взгляд, наиболее реалистичной модели мультидисперсного катализатора [51].

В процессе синтеза такого катализатора, как правило, образуется непрерывный спектр размеров пор, однако большая их часть группируется вокруг какого-либо наиболее вероятного эквивалентного радиуса, который обычно принимают за основную количественную характеристику пористой структуры. Именно относительно этого радиуса пор (в условиях мультидисперсной структуры) может существовать понятие оптимального радиуса, обеспечивающего наивысшую скорость реакции. Наличие пор различного радиуса позволяет создать оптимальный по своей структуре образец. Крупные поры способствуют достаточной скорости транспортировки реагентов к тонким порам и обратной диффузии продуктов реакции, а более мелкие поры дают соответствующий вклад в образование поверхности. Смещение в сторону меньших размеров пор приводит к увеличению их поверхности, но одновременно с этим резко уменьшается степень использования последней и соответственно понижается скорость реакции. Аналогично снижается скорость реакции при смещении от оптимального размера пор в сторону его увеличения, когда при высокой степени использования поверхности снижение активности будет обусловлено уменьшением поверхности.

На рис. 2.7 представлена зависимость скорости реакции от вероятного радиуса пор как для мультидисперсного, так и для монодисперсного катализаторов. Если через крупные каналы беспрепятственно осуществляется транспортировка реагентов, кривая 1 проходит через максимум $r_{\text{макс}}$, а границы кинетической области значительно расширены.

Примером катализаторов, имеющих мультидисперсную структуру,

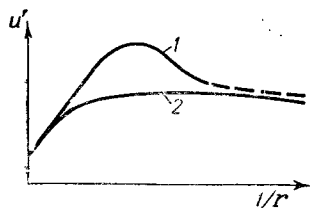


Рис. 2.7. Влияние наиболее вероятного радиуса пор на скорость процесса при использовании мультидисперсного (1) и монодисперсного (2) катализаторов

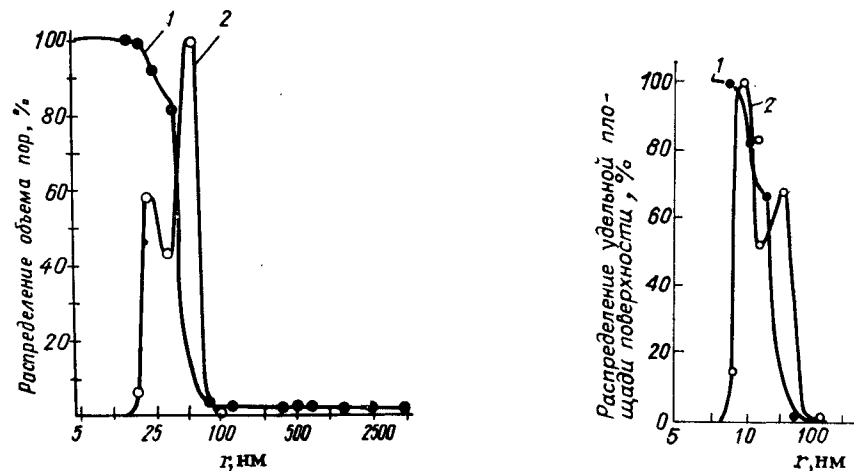


Рис. 2.8. Интегральное (1) и дифференциальное $\left[\left(\frac{\Delta v}{\Delta r} \right) : \left(\frac{\Delta v}{\Delta r} \right)_{\text{макс}} \right]$ (2) распределение объема пор катализатора КС по радиусам

Рис. 2.9. Интегральное (1) и дифференциальное $\left[\left(\frac{\Delta S_{\text{уд}}}{r} \right) : \left(\frac{\Delta S_{\text{уд}}}{r} \right)_{\text{макс}} \right]$ (2) распределение удельной площади поверхности катализатора КС по радиусам

могут служить железные катализаторы синтеза аммиака [51], алюмосиликатные катализаторы крекинга [43], нанесенные сернокислотные катализаторы КС для окисления SO_2 в кипящем [51] и фильтрующем слоях (а. с. СССР 929211; 910177) [75]. На рис. 2.8 и 2.9 представлены структурные характеристики катализатора КС, из которых видно распределение объема пор по радиусам и вклад в общую поверхность каждого размера пор. Диаметр основных пор составляет примерно 100 нм, что считается наиболее оптимальным при окислении SO_2 . Катализатор состоит из квазиглобул различного размера (рис. 2.10). В результате касаний таких первичных частиц и образуются поры, которые в свою очередь создают определенную работающую поверхность.

Основные соотношения для мультидисперсной модели. В катализаторе, структура которого описывается мультидисперсной моделью, имеется набор размеров глобул, концентрирующихся в некоторой полосе (интервале) радиусов от $r_{\text{г. мин}}$ до $r_{\text{г. макс}}$ (рис. 2.11).

При получении основных соотношений для мультидисперсной модели делается допущение о равномерном распределении пор по радиусам в интервале $r_{\text{г. мин}} \div r_{\text{г. макс}}$ (см. линию 2, рис. 2.11)

Введем понятие «степень мультидисперсности»:

$$Z = \frac{r_{\text{г. макс}} - r_{\text{г. мин}}}{(r_{\text{г. макс}} + r_{\text{г. мин}})/2} = \frac{\Delta r_{\text{г}}}{r_{\text{г. ср}}} \quad (2.25)$$

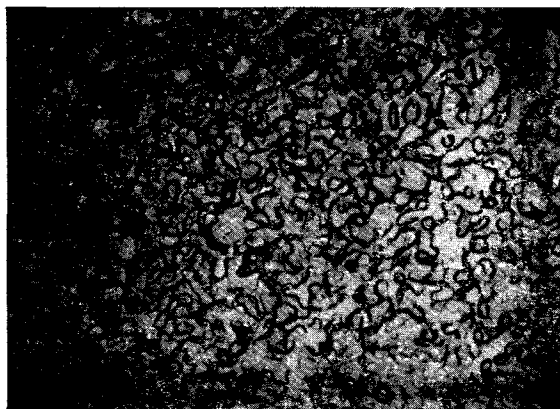


Рис. 2.10. Электронная микрофотография реплики со скола образца катализатора КС. Увеличение 15 000

Скорость каталитической реакции, отнесенная к единице объема зерна катализатора, в соответствии с выражением (2.15) равна $u' = u_S S_{уд}$. Рассмотрим составляющие этого выражения. u_S — скорость реакции, отнесенная к единице поверхности зерна катализатора, характеризует скорость собственно химической реакции при постоянных параметрах технологического режима ($t, P, C = \text{const}$) и является константой для катализатора данного химического состава. Поверхность единицы объема зерна катализатора монодисперсной структуры описывается уравнением (2.11). Выведем выражение для поверхности единицы объема катализатора мультидисперсной структуры.

Допустим, что объем пор равномерно распределяется по глобулам (порам) в интервале от $r_{г. \text{мин}}$ до $r_{г. \text{макс}}$. Тогда удельный (на единицу приращения радиуса глобул) объем катализатора:

$$\Delta v_{\text{кат}} = 1/(r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}}), \quad (2.26)$$

удельный объем пор:

$$\Delta v = \Phi_{св}/(r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}}), \quad (2.27)$$

удельный объем глобул (на единицу объема катализатора):

$$\Delta v_r = \Delta v_{\text{кат}} - \Delta v = (1 - \Phi_{св})/(r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}}). \quad (2.28)$$

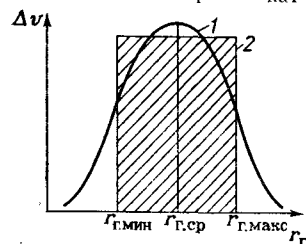


Рис. 2.11. Распределение объема пор по радиусам глобул, образующих поры: 1 — мультидисперсная модель; 2 — эквивалентное равномерное распределение

Для глобулы радиусом r_g получаем (из элементарных соотношений $S_g = 4\pi r_g^2$; $v_g = 4/3\pi r_g^3$):

$$S_g = v_g \cdot 3/r_g. \quad (2.29)$$

Запишем удельное (на единицу размера радиусов) приращение площади поверхности в интервале радиусом от $r_{г. \text{мин}}$ до $r_{г. \text{макс}}$:

$$\Delta S = \Delta v_g \cdot \frac{3}{r_g} = \frac{1 - \Phi_{св}}{r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}}} \cdot \frac{3}{r_g}. \quad (2.30)$$

Для бесконечно малого интервала радиусов dr_g

$$dS = \frac{1 - \Phi_{св}}{r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}}} \cdot \frac{3}{r_g} dr_g. \quad (2.31)$$

Чтобы определить всю площадь поверхности единицы объема мультидисперсного катализатора, проинтегрируем выражение (2.31) по r_g от $r_{г. \text{мин}}$ до $r_{г. \text{макс}}$:

$$\begin{aligned} S'_{\text{уд. мл}} &= \int_{r_{г. \text{мин}}}^{r_{г. \text{макс}}} \frac{3(1 - \Phi_{св}) dr_g}{(r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}}) r_g} = \\ &= \frac{3(1 - \Phi_{св})}{r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}}} \int_{r_{г. \text{мин}}}^{r_{г. \text{макс}}} \frac{dr_g}{r_g} = \frac{3(1 - \Phi_{св})}{r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}}} \ln r_g \Big|_{r_{г. \text{мин}}}^{r_{г. \text{макс}}} = \\ &= \frac{3(1 - \Phi_{св})}{r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}}} (\ln r_{г. \text{макс}} - \ln r_{г. \text{мин}}), \\ S'_{\text{уд. мл}} &= \frac{3(1 - \Phi_{св})}{r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}}} \ln \frac{r_{г. \text{макс}}}{r_{г. \text{мин}}}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Или, так как

$$z = (r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}})/r_{г. \text{ср}}, \quad (2.33)$$

$$z r_{г. \text{ср}} = r_{г. \text{макс}} - r_{г. \text{мин}} = \Delta r_g,$$

то

$$r_{г. \text{макс}} = r_{г. \text{ср}} + \frac{\Delta r_g}{2} = r_{г. \text{ср}} \left(1 + \frac{z}{2}\right), \quad (2.34)$$

$$r_{г. \text{мин}} = r_{г. \text{ср}} - \frac{\Delta r_g}{2} = r_{г. \text{ср}} \left(1 - \frac{z}{2}\right). \quad (2.35)$$

Тогда

$$S'_{\text{уд. мл}} = \frac{3(1 - \Phi_{св})}{z r_{г. \text{ср}}} \ln \frac{1 + \frac{z}{2}}{1 - \frac{z}{2}} = S'_{\text{уд. мл}} \left(\ln \frac{1 + \frac{z}{2}}{1 - \frac{z}{2}} \right) \frac{1}{z}. \quad (2.36)$$

Исследование выражения (2.36) в частном случае вырождения мультидисперсного катализатора в монодисперсный дает ($z \rightarrow 0$):

$\lim_{z \rightarrow 0} S'_{уд. мл} \rightarrow \frac{0}{0}$; имеем неопределенность. В соответствии с правилом Лопиталя [76]:

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow 0} S'_{уд. мл} &= \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\left(3(1 - \varphi_{св}) \ln \frac{1 + \frac{z}{2}}{1 - \frac{z}{2}} \right)}{z r_{г. ср}} = \\ &= \lim_{z \rightarrow 0} \frac{3(1 - \varphi_{св}) \frac{\left(1 - \frac{z}{2}\right) \frac{1}{2} \left(1 - \frac{z}{2}\right) + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{z}{2}\right)}{\left(1 + \frac{z}{2}\right) \left(1 - \frac{z}{2}\right)^2} = \\ &= \frac{3(1 - \varphi_{св})}{r_{г. ср}} = S'_{уд. мл}. \end{aligned}$$

Таким образом, полученное выражение для поверхности мультисперсной модели является общим для моделей с любой степенью дисперсности, сводясь в частном случае (при $z \rightarrow 0$) к известным [73] выражениям моносферной модели.

Наконец, рассмотрим множитель, характеризующий степень использования поверхности η .

Гидравлический радиус $r_{гидр}$ в соответствии с выражением (2.14) составляет:

$$r_{гидр} = \varphi_{св} r_{г. ср} / [3(1 - \varphi_{св})].$$

Как известно, условной границей между областями диффузии Кнудсена и молекулярной диффузии принято считать поры (глобулы) такого размера, когда гидравлический радиус равен длине свободного пробега λ молекулы реагента. Тогда граничный (переходный) размер глобул с учетом выражения (2.14):

$$r_{г. переходн} = 3(1 - \varphi_{св}) \lambda / \varphi_{св}. \quad (2.37)$$

Известно, что η определяется безразмерным параметром Ψ (модуль Тиле). Во всей области внутренней диффузии $\eta = 1/\Psi$:

$$\eta = \frac{1}{L} \left[\frac{\varphi_{св} D r_{г. ср}}{3(1 - \varphi_{св}) u_S} \right]^{0.5}. \quad (2.38)$$

При $r_{гидр} < \lambda$ или, что то же самое, $r_{г} < r_{г. переходн}$ наблюдается диффузия Кнудсена, и коэффициент диффузии D_K линейно зависит от радиуса глобул (пор), достигая на границе с областью молекулярной диффузии значения D , которое при $r_{гидр} > \lambda$, или $r_{г} > r_{г. переходн}$, является константой, не зависящей от радиуса пор (глобул). С учетом изложенных закономерностей выражение для коэффициента диффузии в области Кнудсена записывается в виде:

$$D_K = \frac{D r_{г}}{r_{г. переходн}} = \frac{D r_{г}}{3(1 - \varphi_{св}) \lambda / \varphi_{св}}. \quad (2.39)$$

Используя полученные зависимости D_K от D , имеем (с помощью приемов, аналогичных приведенным при выводе выражения для $S'_{уд. мл}$):

$$\begin{aligned} \eta_{мл} &= \frac{1}{(r_{г. макс} - r_{г. мин}) L} \left\{ \int_{r_{г. мин}}^{r_{г. переходн}} \frac{(\varphi_{св} D r_{г. ср})^{0.5} dr_{г}}{\left[\frac{3(1 - \varphi_{св}) \lambda}{\varphi_{св}} \cdot 3(1 - \varphi_{св}) u_S \right]^{0.5}} + \right. \\ &\quad \left. + \int_{r_{г. переходн}}^{r_{г. макс}} \left[\frac{\varphi_{св} D r_{г. ср}}{3(1 - \varphi_{св}) u_S} \right]^{0.5} dr_{г} \right\} = \\ &= \frac{1}{z r_{г. ср} L} \left[\frac{\varphi_{св} D C}{3(1 - \varphi_{св}) u_S} \right]^{0.5} \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{3(1 - \varphi_{св}) \lambda}{\varphi_{св}} \right]^{1.5} - \right. \\ &\quad \left. - \left[\frac{\varphi_{св}}{3(1 - \varphi_{св}) \lambda} \right]^{0.5} \cdot \frac{1}{2} \left[r_{г. ср} \left(1 - \frac{z}{2}\right) \right]^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{3} \left[r_{г. ср} \left(1 + \frac{z}{2}\right) \right]^{1.5} - \frac{2}{3} \left[\frac{3(1 - \varphi_{св}) \lambda}{\varphi_{св}} \right]^{1.5} \right\}. \quad (2.40) \end{aligned}$$

С учетом выражений (2.36) и (2.40) скорость реакции для мультисферного катализатора:

$$\begin{aligned} u'_{мл} &= u_S \frac{3(1 - \varphi_{св}) \ln \left(\frac{1 + \frac{z}{2}}{1 - \frac{z}{2}} \right)}{z r_{г. ср}} \left[\frac{\varphi_{св} D C}{3(1 - \varphi_{св}) u_S} \right]^{0.5} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{3(1 - \varphi_{св}) \lambda}{\varphi_{св}} \right]^{1.5} - \left[\frac{\varphi_{св}}{3(1 - \varphi_{св}) \lambda} \right]^{0.5} \times \right. \\ &\quad \times \frac{1}{2} \left[r_{г. ср} \left(1 - \frac{z}{2}\right) \right]^2 + \frac{2}{3} \left[r_{г. ср} \left(1 + \frac{z}{2}\right) \right]^{1.5} - \\ &\quad \left. - \frac{2}{3} \left[\frac{3(1 - \varphi_{св}) \lambda}{\varphi_{св}} \right]^{1.5} \right\}. \quad (2.41) \end{aligned}$$

Исследование функции (2.41) на экстремум решением уравнения $\frac{du'_{мл}}{dr_{г. ср}} = 0$ дало:

$$r_{г. ср. 0} = \frac{3(1 - \varphi_{св}) \lambda}{\varphi_{св}} \frac{1}{1 + \frac{z}{2}} = r_{г. переходн} \frac{1}{1 + \frac{z}{2}}. \quad (2.42)$$

Исследуем скорость вблизи точки $r_{г. ср. 0}$, чтобы определить, приобретает ли функция $u'_{мл}(r_{г. ср. 0})$, максимум или минимум:

$$\frac{u'_{мл}}{u'_{мл}} \Big|_{r_{г. ср} > r_{г. ср. 0}} \leq 1 \text{ (a); } \frac{u'_{мл}}{u'_{мл}} \Big|_{r_{г. ср} < r_{г. ср. 0}} \leq 1 \text{ (б).}$$

Для удобства численно оценим уравнение (а) при $r_{г. ср} = 2r_{г. ср, 0}$ и уравнение (б) при $r_{г. ср} = r_{г. ср, 0}/2$.

Выразим скорость реакции через $r_{г. переходн}$ в точке $r_{г. ср} = r_{г. ср, 0}$:

$$\frac{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=r_{г. ср, 0}}}{[3u_S(1-\Phi_{св})\Phi_{св}DC]^{0,5}} \ln \frac{1+\frac{z}{2}}{1-\frac{z}{2}} = \frac{z}{V r_{г. переходн}}. \quad (2.43)$$

Математические преобразования уравнения (а) дают:

$$\frac{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=2r_{г. ср, 0}}}{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=r_{г. ср, 0}}} = \frac{-22,3z - 1,7 - 1,7z^2/4}{24z}. \quad (2.44)$$

Легко видеть, что всегда, при любом z выражение (2.44) будет меньше единицы. Например, при $z = 1$:

$$\frac{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=2r_{г. ср, 0}}}{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=r_{г. ср, 0}}} = 0,84.$$

Анализ выражения (б) дает:

$$\frac{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=0,5r_{г. ср, 0}}}{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=r_{г. ср, 0}}} = \frac{4,64z - 1,36 - 1,36z^2/4}{6z}. \quad (2.45)$$

Всегда, при любом z выражение (2.45) будет меньше 1. Например, при $z = 1$:

$$\frac{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=0,5r_{г. ср, 0}}}{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=r_{г. ср, 0}}} \approx 0,5.$$

Таким образом, анализ уравнений (а) и (б) показывает, что в точке $r_{г. ср, 0}$ скорость реакции максимальна и $r_{г. ср, 0} = r_{г. опт}$. Зная выражение для скорости реакции на мультidisперсном катализаторе $u'_{мл}$ в точке, соответствующей $r_{г. опт}$, и выражение для скорости $u'_{мн}$, соответствующей монодисперсной модели, также при $r_{г. ср} = r_{г. опт}$, можно найти соотношение:

$$\frac{u'_{мн}|_{r_{г. ср}=r_{г. опт}}}{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=r_{г. опт}}}.$$

Учтем также, что по выражению (2.42)

$$r_{г. опт} = r_{г. переходн} \frac{1}{\left(1 + \frac{z}{2}\right)}.$$

Тогда

$$\frac{u'_{мн}|_{r_{г. ср}=r_{г. опт}}}{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=r_{г. опт}}} = \frac{z}{\ln \left[\left(1 + \frac{z}{2}\right) / \left(1 - \frac{z}{2}\right) \right]}. \quad (2.46)$$

Для определения правильности полученного соотношения исследуем его при $z \rightarrow 0$, т. е. когда мультidisперсная структура вырождается в монодисперсную. Воспользуемся правилом Лопиталя [76]:

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{u'_{мн}}{u'_{мл}|_{r_{г. ср}=r_{г. опт}}} = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{\left(1 - \frac{z}{2}\right) \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{z}{2}\right) + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{z}{2}\right) \right] / \left[\left(1 + \frac{z}{2}\right) \left(1 - \frac{z}{2}\right) \right]} = 1,$$

т. е. выражение (2.41) для скорости реакции так же, как и выражение для поверхности (2.36), является достаточно общим, из которого в частном случае (при $z \rightarrow 0$) получается известное для монодисперсной модели [73] уравнение.

На рис. 2.12 представлено соотношение между $u'_{мл}$ при $r_{г. ср} = r_{г. опт}$ и $u'_{мн}$ при $r_{г. ср} = r_{г. опт}$ в зависимости от z . Анализ этого соотношения показывает, что по мере увеличения мультidisперсности, т. е. роста полосы (интервала), занимаемой порами, скорость реакции при сохранении равенства $r_{г. ср} = r_{г. опт}$ возрастает.

Понятие оптимальности размера пор (глобул), объясненное посредством введенной мультidisперсной модели, рассмотрено при неизменном размере частиц. Вместе с тем, как известно (см. гл. 1), размер частиц оказывает влияние на степень внутридиффузионного торможения, в силу чего возможны поиски наилучшей структуры катализатора в зависимости и от этого параметра (а также от концентрации реагентов и температуры процесса).

Возможность описания связи параметров мультidisперсной структуры.

Для практически монодисперсной глобулярной структуры можно допустить, что все поры имеют одинаковый размер и конфигурацию. Известно, что при любом способе «упаковки», равно как и для принятого понятия «радиус» поры, последний всегда пропорционален радиусу глобулы.

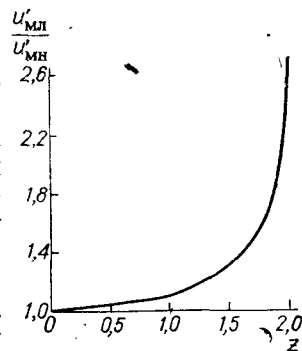


Рис. 2.12. Влияние степени мультidisперсности на соотношение скоростей реакции мультidisперсного и монодисперсного катализатора

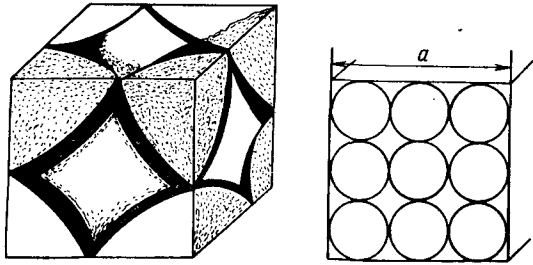


Рис. 2.13. Упаковка шаров с координационным числом шесть

Введем обозначения: r_i — радиус пор; $v_{уд i}$ — удельный объем пор в интервале радиусов от $r_i = 30000$ нм до r_{i-1} . Тогда объем пор, приходящийся на интервал от r_i до r_{i-1} , составит:

$$\Delta v_{уд i} = v_{уд i} - v_{уд (i-1)}. \quad (2.47)$$

Удельная площадь поверхности пор этого же интервала радиусов:

$$\Delta S_{уд i} = \frac{\Delta v_{уд i}}{(r_i + r_{i-1})/2} \kappa. \quad (2.48)$$

Здесь κ — коэффициент пропорциональности, определяемый видом упаковки.

Для получения относительного распределения площади поверхности пор по радиусам $\Delta S_{уд i}$ отн определим сначала:

$$S_{уд} = \sum_i \Delta S_{уд i} = \kappa \sum_i \frac{\Delta v_{уд i}}{(r_i + r_{i-1})/2}, \quad (2.49)$$

а затем

$$\begin{aligned} \Delta S_{уд i} \text{ отн} &= \frac{\Delta S_{уд i}}{\sum_i \Delta S_{уд i}} \cdot 100 = \frac{\frac{\Delta v_{уд i}}{(r_i + r_{i-1})/2} \kappa}{\kappa \sum_i \frac{\Delta v_{уд i}}{(r_i + r_{i-1})/2}} = \\ &= \frac{\frac{\Delta v_{уд i}}{r_i + r_{i-1}}}{\sum_i \frac{\Delta v_{уд i}}{r_i + r_{i-1}}} = \frac{\frac{v_{уд i} - v_{уд (i-1)}}{r_i + r_{i-1}}}{\sum_i \frac{v_{уд i} - v_{уд (i-1)}}{r_i + r_{i-1}}}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Возможны, как известно [20, 51, 72], различные способы упаковки. По результатам обработки экспериментальных данных и расчетам, проведенным с помощью интерполяционной кривой (см. рис. 2.6), структура катализатора КС отвечает упаковке, в которой превалирует координационное число шесть. Рассмотрим образец пористого вещества глобулярной структуры в виде куба со стороной a (рис. 2.13). Если g_r — число глобул, укладываемое вдоль стороны куба a , то радиус глобулы:

$$r_g = a/(2g_r), \quad (2.51)$$

а радиус поры:

$$r = a\sqrt{2}/(4g_r). \quad (2.52)$$

Площадь поверхности пор в объеме куба составит:

$$\sum S = S_g n_g. \quad (2.53)$$

Здесь S_g — площадь поверхности одной глобулы; n_g — число глобул в кубе. Для рассматриваемой структуры:

$$S_g = 4\pi [a/(2g_r)]^2 = \pi a^2/(g_r^2), \quad (2.54)$$

$$n_g = g_r^3, \quad (2.55)$$

$$\sum S = \pi a^2 g_r. \quad (2.56)$$

Масса вещества в объеме куба:

$$\sum m = m_g n_g. \quad (2.57)$$

Здесь m_g — масса одной глобулы.

Если ρ — истинная плотность вещества, то:

$$\sum m = 4/3\pi [a/(2g_r)]^3 \rho g_r^3 = 1/6\pi a^3 \rho. \quad (2.58)$$

Из найденных зависимостей получаем значение удельной площади поверхности пор, отнесенной к единице массы:

$$S_{уд} = \frac{\sum S}{\sum m} = \frac{\pi a^2 g_r}{1/6\pi a^3 \rho} = \frac{f}{a\sqrt{2}/(4g_r)} = \frac{f}{r}. \quad (2.59)$$

Здесь $f = 3\sqrt{2}/(2\rho)$ — константа пропорциональности.

Удельный объем пор, отнесенный к единице массы, составит:

$$v_{уд} = \sum \Phi_{св} / \sum m. \quad (2.60)$$

Здесь $\sum \Phi_{св}$ — объем пор куба, равный

$$\sum \Phi_{св} = v_{общ} - \sum v_r, \quad (2.61)$$

$v_{общ}$ — общий объем куба; $\sum v_r$ — суммарный объем глобул в кубе.

Таким образом

$$\sum \Phi_{св} = a^3 - 4/3\pi [a/(2g_r)]^3 g_r^3 = a^3 (1 - \pi/6) \quad (2.62)$$

и

$$v_{уд} = a^3 (1 - \pi/6) / (1/6\pi a^3 \rho) = (6 - \pi) / (\pi \rho). \quad (2.63)$$

Часто значения удельных площадей поверхностей и объемов удобно относить к единице объема катализатора. Тогда формулы (2.59) и (2.60) при данном способе упаковки примут вид:

$$S'_{уд} = \pi \sqrt{2}/(4r), \quad (2.64)$$

$$v'_{уд} = 1 - \pi/6. \quad (2.65)$$

Следовательно, удельная площадь поверхности зерна практически монодисперсной глобулярной структуры обратно пропорциональна радиусу, а удельный объем для данного конкретного материала постоянен [51, 73].

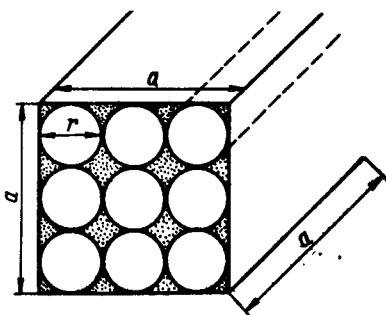


Рис. 2.14. Схема цилиндрической структуры

Значения $f = S_{уд} r = (3/\rho)(\sqrt{2}/2)$ и $v_{уд} = (6 - \pi)/(\pi\rho)$ зависят только от истинной плотности для структуры, формируемой таким образом.

При обследовании катализатора КС [51] полученные экспериментальные значения $v_{уд}$ близки к расчетным для координационного числа шесть. Такое

совпадение свидетельствует о том, что выбранный подход к рассмотрению структуры мультимодального катализатора вполне обоснован.

Таким образом, перед нами структура, представленная набором пор различных радиусов, обеспечивающая максимум активности, расчеты характеристик которой можно производить так же, как для моносферной, по определяющему размеру пор.

Для иных экспериментально полученных значений $v_{уд, экп}$ нужно строить другие структурные модели. В случае цилиндрической структуры удельный объем пор определяют следующим образом. Суммарный объем пор в кубе вещества со стороной a (рис. 2.14), пронизанном цилиндрическими порами, составит:

$$\Phi_{св} = (a/g')^2 \pi g' a / 4 = \pi a^3 / 4. \quad (2.66)$$

Здесь g' — число пор вдоль стороны куба.

Масса вещества в объеме куба равна:

$$\sum m = (a^3 - \pi a^3 / 4) \rho, \quad (2.67)$$

а удельный объем пор, отнесенный к единице массы:

$$v_{уд} = \pi \rho / (4 - \pi). \quad (2.68)$$

СОЗДАНИЕ ОПРЕДЕЛЕННОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

Тип структуры катализатора прежде всего обуславливает выбор способа его создания. Что касается наиболее распространенных глобулярных структур, то они, как уже указывалось, дискретны и образованы частицами, расположенными определенным образом [51, 65]. Создание определенной пористой структуры различных катализаторов осуществляется, как правило, на той стадии приготовления, когда исходные компоненты находятся в подвижном состоянии [41, 51]. Аморфные катализаторы со структурой ксерогелей образуются путем коллоидно-химического осаждения гелеобразных пористых тел, которое реализуется через следующие стадии: образование золя, переход его в гидрогель или коагель и обезвоживание, приводящее к получению ксеро-

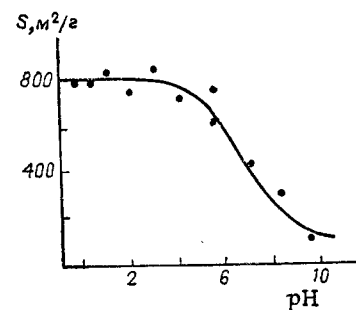


Рис. 2.15. Зависимость изменения удельной площади поверхности силикагеля от pH среды осаждения [77]

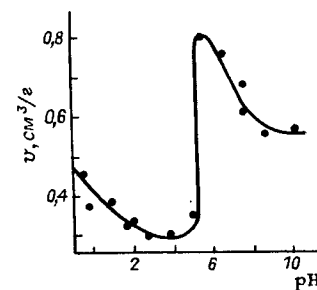


Рис. 2.16. Зависимость изменения объема пор силикагеля от pH среды осаждения [77]

геля [65]*. Последней стадией получения катализаторов (адсорбентов) такой структуры является прокаливание. Параметры каждой стадии влияют на конечные характеристики продукта. Так, данные работы [77] показывают, что удельная площадь поверхности и объем пор силикагеля изменяются в зависимости от pH среды осаждения (рис. 2.15, 2.16). Образцы, полученные при низких значениях pH, обладают высокоразвитой поверхностью. По мере повышения pH осаждения поверхность уменьшается, содержание катионов в геле возрастает, из-за чего происходит частичное обезвоживание. При этом глобулы сближаются, образуя агрегаты, которые при сушке коалесцируют, чем и обуславливается снижение поверхности.

Влияние pH на объем пор является более сложным, так как объем пор представляет собой функцию упаковки и размера частиц (глобул).

Из минеральных адсорбентов (носителей) и катализаторов наряду с силикагелем широкое применение нашел гидроксид алюминия. Кристаллизующийся гидроксид алюминия состоит из глобулярных частиц аморфной структуры, внутри которых находятся кристаллы гидроксида. Во время сушки кристаллическая часть гидроксида образует жесткий скелет, противостоящий сжатию под действием капиллярных сил, аморфная же часть легко деформируется; и характер упаковки частиц гидроксида алюминия зависит от соотношения аморфной и кристаллической фаз. Это соотношение обусловлено условиями осаждения. Низкая температура, небольшие значения pH среды и быстрое смешение компонентов благоприятствуют увеличению содержания аморфной фазы [65]. Чем выше степень окристаллизованности гидроксида, тем меньше плотность упаковки и тем более крупнопористой структурой будет обладать готовый продукт.

* Гидрогель — это застудневший гель по всему объему, без разделения фаз и появления осадка, коагели — студенистые осадки, ксерогель — высушенный гидрогель.

Наиболее распространенными системами среди адсорбентов (носителей) и катализаторов являются двухкомпонентные системы на основе кремниевой кислоты и гидроксида какого-либо металла. На пористую структуру таких «смесей» оказывают влияние как факторы, воздействующие на индивидуальные оксиды, так и ряд дополнительных, а именно: состав смеси, воздействие друг на друга гидроксидов в процессах созревания и обезвоживания. Совместное осаждение приводит к изменению размера глобул, а, следовательно, к изменению характера пористости и значения удельной площади поверхности смешанной системы. При осаждении бинарных систем, одним из компонентов которых является SiO_2 , а другим — гидроксид металла, кристаллизующийся со временем, защитное действие оказывает кремнезем, препятствующий кристаллизации [65]. Бинарные оксидные системы, например алюмосиликагели, применяют в качестве катализаторов процессов химической и нефтеперерабатывающей промышленности [2, 43, 51].

Регулировать пористую структуру можно также при синтезе катализаторов методом «склеивания» исходного материала, пронизанного тонкими пора́ми. Таким путем могут быть получены бидисперсные материалы [20, 51].

Особое место среди адсорбентов, носителей и катализаторов занимают синтетические и природные цеолиты и цеолитсодержащие материалы, которые нашли применение за последние двадцать лет [65, 78, 79].

В настоящее время наряду с «чистыми» синтетическими цеолитами все шире используют смешанные системы: цеолит—аморфное пористое тело (силикагель, алюмогель, алюмосиликагель и др.) [80]. Аморфный компонент цеолитсодержащего катализатора называют матрицей. Обычно в аморфную матрицу вводят до 20 % цеолита типов X или Y, чаще в виде водородной или редкоземельной формы. По мере повышения количества цеолита в образцах возрастает объем мезопор и резко увеличивается объем пор с диаметром выше 150 нм.

Для катализаторов нанесенного типа формирование нужной пористости сводится к регулированию макроструктуры твердого тела. В настоящее время разработаны методы геометрического модифицирования частиц высокодисперсного непористого кремнезема — аэросила — и частиц, образующих скелет пористого кремнезема — силикагеля, алюмосиликагеля и др. Геометрическое модифицирование приводит к росту частиц, сглаживанию их поверхности и получению весьма однородных пор [81]. Так, при прокаливании и обработке паром можно изменить пористую структуру алюмосиликатов [51, 81]. Однако эти два фактора оказывают различное влияние на структуру. При прокаливании удельная площадь поверхности Al—Si сокращается пропорционально уменьшению общего объема пор, при этом размер пор существенно не изменяется. При обработке паром объем пор

уменьшается медленнее, чем удельная площадь поверхности, а размеры пор резко увеличиваются.

Трансформация структуры при прокаливании и обработке паром происходит из-за изменения размеров, формы и взаимного расположения первичных частиц в результате диффузии. Этот перенос может происходить как за счет поверхностной диффузии вещества геля в местах срастания первичных частиц, так и при испарении этого вещества в одном месте и конденсации в другом [81].

При создании катализаторов нанесенного типа значительный интерес для использования в качестве модификаторов структуры представляют соединения, которые достаточно широко применимы как компоненты ряда контактных масс, например соединения ванадия [2, 51, 82, 83], фосфора [84] и др.

После пропитки катализаторы подвергают, как правило, термообработке, при которой имеют место топохимические реакции, т. е. реакции, в которых как минимум один реагент и один продукт находится в твердой фазе. Реакции локализуются на поверхности раздела твердых фаз (реагента и продукта реакции). В начале такой реакции происходит образование ядер новой фазы — фазы твердого продукта. Эти ядра растут в ходе реакции, их поверхность увеличивается и одновременно возрастает наблюдаемая скорость реакции. Затем ядра начинают перекрываться, поверхность раздела фаз уменьшается и вместе с ней снижается скорость реакции. Таким образом, характерной особенностью топохимических реакций является дифференциальная кинетическая кривая с максимумом.

При описании кинетики топохимических реакций в изотропных частицах, близких по форме к сферическим, часто используют уравнения Рогинского—Шульца. Первое описывает образование сплошной оболочки слоя продукта на сферической глобуле, т. е. восходящую часть топокинетической кривой, а второе — уравнение «сжимающейся сферы» — движение фронта реакции в глубь глобулы, соответствующее нисходящей части топокинетической кривой.

Метод модификации пористой структуры активными компонентами реализован при синтезе нанесенных катализаторов окисления диоксида серы: КС, ЛТИ-Ц, АС, ВЛТ. Катализаторы получены путем пропитки носителей аморфного алюмосиликата [51], силикагеля [75], цеолит- и асбестсодержащего алюмосиликата (а. с. СССР 929211) [83] раствором солей ванадия с последующей их термической обработкой. Механизм формирования пористой структуры всех перечисленных катализаторов в основе своей одинаков [51]. Рассмотрим его на примере катализатора с использованием алюмосиликатного аморфного носителя. Как известно, последний является материалом, имеющим вполне определенную, сформировавшуюся глобулярную пористую структуру [51, 65]. Радиус большинства пор составляет доли единиц и единицы на-

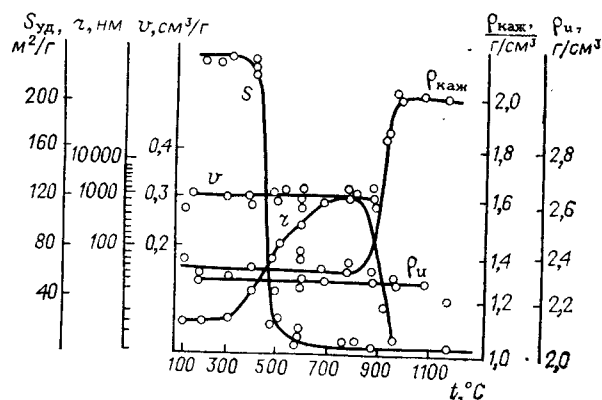


Рис. 2.17. Структурные характеристики катализатора, прокаленного при разной температуре

нометров. При прокаливании пропитанного соединениями ванадия (например, KVO_3) алюмосиликата структура его изменяется следующим образом: радиус r пор увеличивается на 1—3 порядка при пропорциональном уменьшении удельной площади поверхности $S_{уд}$; суммарный же объем пор v изменяется очень незначительно. Результаты, свидетельствующие о трансформации структуры алюмосиликата, представлены на рис. 2.17. Данные отражают средние результаты многочисленных серий опытов.

С ростом концентрации V_2O_5 в пропиточном растворе (рис. 2.18) и температуры прокаливании непрерывно увеличивается средний радиус пор, при этом удельная площадь поверхности уменьшается (см. рис. 2.17). Начиная примерно с $950^\circ C$, происходит усадка зерен — суммарный объем пор уменьшается,

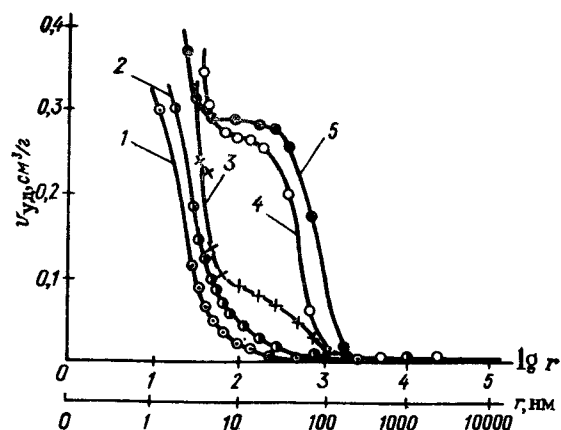


Рис. 2.18. Зависимость структуры пропитанного и прокаленного ($t = 650^\circ C$) алюмосиликата от концентрации модификатора
Концентрация V_2O_5 , г/л: 1 — 14; 2 — 30; 3 — 43; 4 — 94; 5 — 160

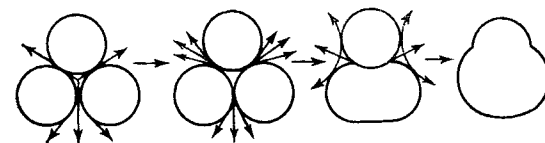


Рис. 2.19. Схема трансформации структуры алюмосиликата

а кажущаяся плотность $\rho_{каж}$ возрастает. При $1000^\circ C$ усадка прекращается, вместо пористой дисперсной системы получается структура, близкая к монолиту.

При выявлении динамики перехода одной структуры в другую и вскрытии механизма этого явления проведены следующие исследования. Смесь, состоящую из KVO_3 и шариков алюмосиликата, помещали в муфельную печь на 20 ч при $750^\circ C$. После окончания опыта оказалось, что алюмосиликат полностью растворился в KVO_3 . Описанный эксперимент модельно отражает то, что происходит в объеме пропитанного носителя при его термообработке.

После пропитки носитель представляет собой систему, состоящую из тугоплавких зерен алюмосиликата и легкоплавкой примеси KVO_3 . По мере повышения температуры образуется эвтектический расплав, который постепенно за счет капиллярных сил распространяется по всему объему, втягивая во взаимодействие новые участки поверхности. Наконец наступает момент, когда весь KVO_3 переходит в жидкость, и процесс идет по механизму твердожидкостного спекания [51, 52]. Схема механизма переформирования структуры представлена на рис. 2.19. В результате появления расплава глобулы агломерируются, образуя при этом более крупные зазоры (поры) между собой, удельная площадь поверхности уменьшается, а суммарный объем пор изменяется незначительно.

Трансформация структуры носителя, пропитанного солями ванадия, зависит, как уже указывалось, от концентрации соли, температуры и времени термической обработки. Кинетика, характеризующая изменение радиуса пор во времени при определенной температуре, представлена на рис. 2.20. Каждому температурному режиму соответствует конкретная пористая структура, отражающая изменения концентрации насыщенных растворов алюмосиликата в KVO_3 .

Таким методом может быть получена макроструктура с широким диапазоном параметров, описывающих ее. Она в свою очередь может выступать в качестве жесткого скелета, являясь подложкой для нанесения иных активных компонентов [51]. Когда наличие большого количества (5—10 %) соединений ванадия нежелательно, часть их может быть экстрагирована (отмыта), например водой. При модифицировании скелет носителя сохраняет свою макроструктуру.

Как указано выше, одним из условий, которому должен отвечать искомый модификатор, является возможность последнего служить одновременно катализатором. К числу потенциальных

модификаторов, удовлетворяющих поставленному условию, можно отнести и соединения фосфора, которые достаточно широко используются как компоненты ряда контактных масс [2, 51]. Алумосиликат, пропитанный солями фосфорной кислоты типа KH_2PO_4 и K_2HPO_4 и прокаленный соответствующим образом, изменяет свою структуру. На рис. 2.21 показано, как уменьшается удельная площадь поверхности в зависимости от количества P_2O_5 ($\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5}$), вносимого в скелет носителя. Причем видно, что соль K_2HPO_4 является более сильным модификатором.

При малой концентрации пропиточных растворов (до 100 г/л) эта зависимость может быть выражена следующими уравнениями для раствора KH_2PO_4 при $\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5} < 3,5\%$ (кривая 1, рис. 2.21):

$$S_{\text{уд}} = 308 - 40\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5}, \quad (2.69)$$

для раствора K_2HPO_4 при $\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5} < 2,5\%$ (кривая 2, рис. 2.21):

$$S_{\text{уд}} = 308 - 80\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5}. \quad (2.70)$$

При более высоких концентрациях кривые удовлетворительно описываются уравнениями гиперболы:

$$S_{\text{уд}} = a/\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5}^n. \quad (2.71)$$

Здесь a и n — постоянные ($n = 2$, $a = 2950$ для раствора KH_2PO_4 ; $n = 2$, $a = 900$ для раствора K_2HPO_4).

Достаточно гибко можно менять пористость, изменяя температуру прокаливания, сохраняя постоянным содержание P_2O_5 .

Возможность использования модифицированных соединениями фосфора алумосиликатов в качестве носителей при синтезе

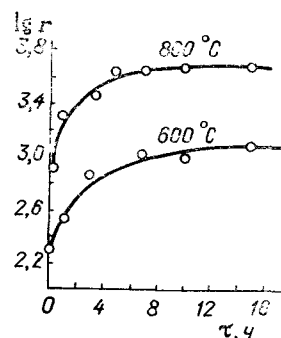


Рис. 2.20. Кинетика изменения среднего эквивалентного радиуса пор при различных температурах

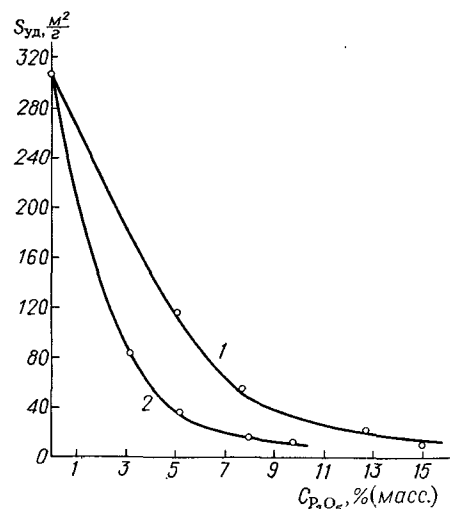


Рис. 2.21. Зависимость изменения удельной площади поверхности алумосиликата от содержания в нем модификатора P_2O_5 :
1 — раствор KH_2PO_4 ; 2 — раствор K_2HPO_4

иных контактных масс или адсорбентов будет определяться, во-первых, степенью извлечения модификатора P_2O_5 и, во-вторых, сохранением той структуры, которая получена после трансформации.

Установлено, что соединения фосфора удается практически полностью экстрагировать водой или 10 % раствором H_2SO_4 , сохраняя при этом измененную структуру носителя.

Характер структурных изменений, происходящих в силикагеле, в основном идентичен таковым в алумосиликате, а именно: удельная площадь поверхности уменьшается до нескольких квадратных метров на грамм, а средний эквивалентный радиус пор соответственно увеличивается. Уменьшение удельной поверхности сопровождается снижением суммарного объема пор в среднем на 40 % от исходного, тогда как в алумосиликате суммарный объем пор изменяется незначительно. В практических целях для трансформации структуры лучше использовать соль K_2HPO_4 , так как в этом случае образуется более равномерная квазиглобулярная структура при минимальном количестве P_2O_5 . Как и в случае алумосиликатов, модификатор из силикагеля экстрагируется хорошо, а структурные преобразования необратимы.

Таким образом, свойство фосфорных соединений как модифицирующих добавок в сочетании с их каталитическим началом может быть реализовано при синтезе различных контактных масс с заданными характеристиками.

Изучение закономерностей, связывающих скорость течения каталитического процесса со структурой контакта, позволяет объяснить оптимальность пористой структуры, которая отвечает максимальной степени превращения реагентов.

Накопленный экспериментальный материал позволил вскрыть механизм формирования и трансформации макроструктуры различных носителей и катализаторов, что может способствовать сознательному поиску путей управления структурой катализаторов нанесенного типа.

Наряду с формированием определенной пористости, важно чтобы образовывалась соответствующая микроструктура, обеспечивающая максимум активности. Такое создание фазового состава можно четко проследить при формировании катализатора ЛТИ-Ц. Последний отличается прежде всего тем, что в качестве носителя используется цеокар-2. Это цеолитсодержащий алумосиликат, содержащий 10—15 % (масс.) цеолита типа У в редкоземельной форме, равномерно распределенный в аморфной матрице. По мере роста температуры термообработки пропитанного носителя интенсивность дифракционных линий поливанадатов калия и редкоземельных элементов растет, достигая максимума при 600—700 °C (рис. 2.22). Таким образом, максимальное количество компонентов, обеспечивающих максимум активности, образуется при 600—700 °C. Интересным обстоятельством является то, что не только с точки зрения формирования

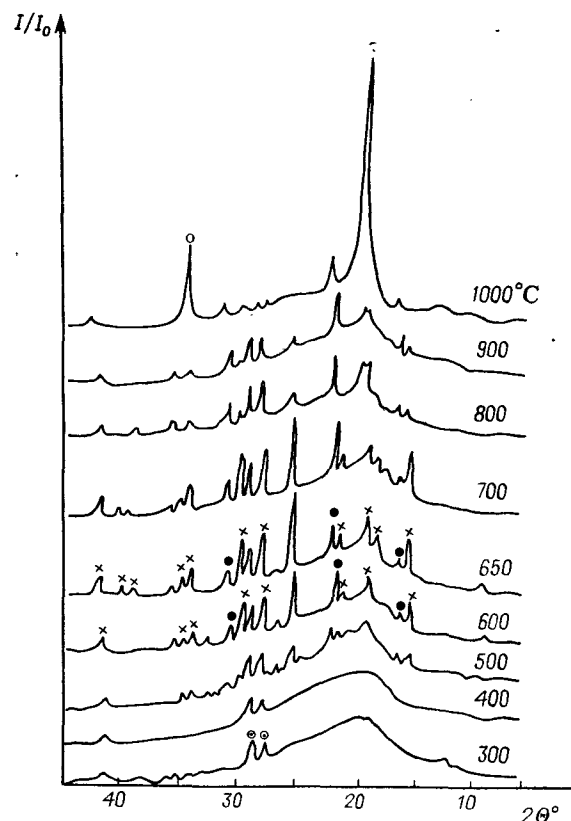


Рис. 2.22. Формирование микроструктуры катализатора ЛТИ-Ц в процессе термообработки

Обозначения: $\times$ — $K_3V_5O_{14}$; $\circ$ — K_2SO_4 ; $\bigcirc$ — кристобалит; $\bullet$ — $(PЗЗ)VO_4$.

химического состава область температур 600—700 °C является оптимальной, но и в отношении пористости это также благоприятный температурный интервал [51, 83]. При 1000 °C имеет место образование β -кристобалита (см. рис. 2.22), что является одной из причин термической инактивации катализатора*.

Таким образом, при синтезе катализаторов необходимо подбирать такие технологические параметры, которые обеспечили бы создание оптимальных химического состава, микро- и макроструктуры, соответствующих максимуму активности.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТАЛИЗАТОРА С РЕАКЦИОННОЙ СРЕДОЙ

Окончательные свойства катализаторов формируются под действием реакционной среды. Изменения состава катализаторов в процессе реакции могут быть следующими: 1) химические изме-

* См. далее раздел «Отравление катализаторов».

нения, приводящие к фазовым превращениям активного компонента; 2) изменения объемного состава без фазовых превращений; 3) изменения состава поверхностного слоя катализатора [20].

Воздействие реакционной среды может привести к изменению соотношения компонентов, входящих в состав катализатора, а также к растворению новых компонентов или частичному удалению старых [20, 85, 86]. Стабильный состав катализатора определяется соотношением скоростей связывания или расходования определенного компонента катализатора в результате взаимодействия с реагирующими веществами. В соответствии с изменением степени превращения реагирующих веществ, стационарный состав катализатора, а следовательно, и его свойства могут существенно изменяться вдоль слоя катализатора в реакторе [20, 40]. В работе [87] экспериментально показано, что активность оксиднованадиевого катализатора при окислении нафталина в начале и в конце реактора отличается в два с лишним раза.

Время достижения стационарного состояния может быть при соответствующих условиях, например низкой температуре, весьма значительным. Этим можно объяснить наблюдаемый гистерезис в изменении каталитической активности при изменении температуры. Скорость установления стационарного состава катализатора в определенном интервале температур зависит от того, приближаются ли к температуре измерения активности со стороны более высокой или со стороны более низкой температуры [12, 20].

ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Отравление катализатора — это частичная или полная потеря активности под действием небольшого количества веществ, называемых контактными ядами [40, 51, 88]. Последние обычно поступают с исходной реакционной смесью, которую поэтому приходится тщательно очищать. Очистная аппаратура во многих производствах значительно более громоздка и обходится дороже при эксплуатации, чем сами реакторы. Исходя из этого, устойчивость катализатора к действию контактных ядов является важнейшим критерием его применимости в производстве. Нередко из нескольких предложенных катализаторов принимают для эксплуатации менее активные, но более устойчивые к отравлению.

Потеря активности происходит вследствие частичного или полного выключения активной поверхности катализатора. Механизм отравления специфичен для данного яда и катализатора и многообразен. При отравлении контактных масс различают истинное отравление и блокировку [40, 51, 89].

Истинное отравление

Этот вид отравления наступает при химическом взаимодействии яда с катализатором с образованием каталитически неактивного соединения или в результате активированной адсорбции яда на неактивных центрах катализатора.

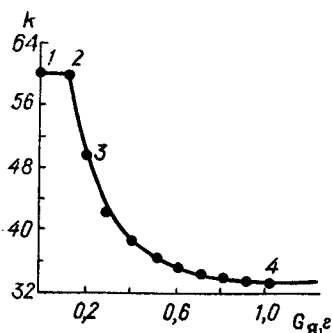


Рис. 2.23. Зависимость константы скорости окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе от количества поданного мышьяка $G_{\text{я}}$

При химическом отравлении возрастает энергия активации E . В случае адсорбционного отравления неоднородной поверхности энергия активации может возрастать монотонно либо ступенчато в результате покрытия сначала более, затем менее активных центров. При этом возможно изменение порядка реакции [20, 51]. Адсорб-

ционное отравление однородного катализатора (предельный случай) не сопровождается изменением истинной энергии активации, а наблюдаемая активность линейно зависит от концентрации яда на поверхности катализатора [51].

Адсорбционная связь, посредством которой яд удерживается на контакте, весьма специфична, а химическая природа образования таких связей зависит от типа электронной конфигурации и в катализаторе, и в яде. Примером специфической адсорбции ядов может служить почти каждый каталитический процесс. Так, при окислении SO_2 соединения мышьяка и другие яды энергично адсорбируются или чисто химически связываются катализатором. При использовании в качестве форконтакта относительно дешевых катализаторов, например оксида железа, ядовитые примеси задерживаются в нем, и на основной контактный аппарат с высокоактивной массой подается очищенный газ.

Анализируя гиперболическую кривую отравления (см. рис. 2.23), можно заключить, что характер отравления изменяется по мере увеличения количества поданного на катализатор яда $G_{\text{я}}$ [20, 51].

Простейшим выражением степени отравления Y_0 является соотношение констант скоростей на отравленном k_0 и неотравленном k катализаторах [19]:

$$Y_0 = k_0/k. \quad (2.72)$$

На участке 1—2 (см. рис. 2.23), почти параллельном оси абсцисс:

$$k_0/k = 1 \text{ (т. е. } k_0 = k) \text{ и } A_0/A = 1 \text{ (т. е. } A = A_0). \quad (2.73)$$

Здесь A_0 и A — активности отравленного и неотравленного катализаторов соответственно.

Постоянная активность катализатора на начальном участке объясняется, видимо, либо сорбцией яда каталитически неактивными центрами поверхности (защитное действие носителя), либо избытком катализатора.

Участок гиперболы 2—3 может быть для удобства расчетов аппроксимирован в прямолинейный и охарактеризован соотношением [51]:

$$A_0/A = 1 - \alpha G_{\text{я}}. \quad (2.74)$$

Здесь α — коэффициент отравляемости, который показывает долю занятой частицами яда активной поверхности катализатора, отнесенную к единице массы яда.

Такая линейная зависимость может быть объяснена тем, что молекула яда адсорбируется на активном центре, не воздействуя на соседние [51]. Скорость u любой реакции, в том числе и скорость «реакции» отравления катализатора, имеющей порядок n , равна:

$$u = k C_{\text{я}}^n. \quad (2.75)$$

Здесь $C_{\text{я}}$ — концентрация яда.

Следовательно, линейный участок на кривой отравления может появиться только при каталитическом акте первого порядка (если яд не действует на соседние участки).

На отрезке кривой 3—4 снижение значения k происходит по гиперболическому закону:

$$A_0/A = \beta / G_{\text{я}}^\gamma. \quad (2.76)$$

Постоянные величины β и γ находят экспериментально [51]. Так, для двух каких-либо точек гиперболы можно записать:

$$\begin{aligned} A_{03} G_{\text{я}3}^\gamma &= \beta, \\ A_{04} G_{\text{я}4}^\gamma &= \beta, \end{aligned} \quad (2.77)$$

$$(A_{03}/A_{04}) (G_{\text{я}3}/G_{\text{я}4})^\gamma = 1.$$

Откуда

$$\gamma = (\lg A_{04} - \lg A_{03}) / (\lg G_{\text{я}3} - \lg G_{\text{я}4}). \quad (2.78)$$

Зная γ , по формулам (2.77) можно определить β . Постепенно кривая приближается к горизонтальному участку, параллельному оси абсцисс. Тогда при $\gamma \rightarrow 0$ уравнение (2.76) примет вид:

$$A_0/A = \beta \quad (\beta \ll 1). \quad (2.79)$$

Высокую токсичность первых порций яда (отрезки кривой 2—3, 3—4 на рис. 2.23) можно объяснить либо тем, что доля активной поверхности составляет лишь незначительную часть от всей поверхности, способной адсорбировать реагенты, либо изменением работы выхода электрона из катализатора. Согласно электронной теории катализа, это изменение может повысить энергию активации каталитической реакции и таким образом понизить ее скорость [51].

Систематическое количественное изучение процесса отравления провел Мэкстед [19, 51]. В этих работах, в частности, дано уравнение ингибирования реакции гидрирования разнообразных жидких субстратов, например ингибирование метилсульфидом

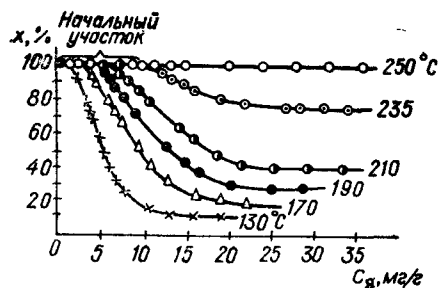


Рис. 2.24. Изменение степени превращения x сероводорода в зависимости от концентрации $S_{\text{яд}}$ в палладиевом катализаторе и температуры

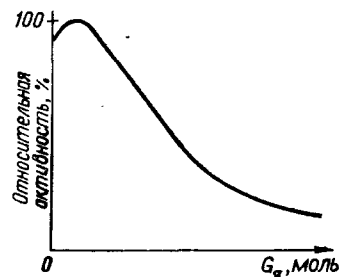


Рис. 2.25. Влияние количества аниона AsO_3^{3-} ($G_{\text{яд}}$) на активность платинового катализатора в процессе гидрирования коричной кислоты

реакции гидрирования циклогексана на платине. Ход зависимости выражается уравнением типа (2.74) [51].

При равномерной подаче яда и полном его поглощении катализатором кривые $k = f(\tau)$ и $A = f(\tau)$ подобны кривым $k = f(G_{\text{яд}})$ и $A = f(G_{\text{яд}})$. На отравление влияет также температура, давление и метод изготовления контактов. Повышение температуры, как правило, снижает действие ядов, что отчетливо видно на рис. 2.24. Иногда контактный яд в очень малых количествах активизирует катализатор. Так, анион AsO_3^{3-} в небольших дозах увеличивает активность платины в каталитической реакции гидрирования коричной кислоты, а в больших количествах — отравляет ее (рис. 2.25).

Для расчета отравляемости катализаторов кроме уравнения (2.75) используют и другие выражения [19, 51]. Боресков, оценивая отравляемость катализаторов, применил формулу:

$$\alpha = (2,3/G_{\text{яд}}) \lg(k/k_0). \quad (2.80)$$

Количество яда, достаточное для отравления катализаторов, как правило, чрезвычайно мало [90]. Так, потеря активности никелевым катализатором в реакциях гидрирования наступает в присутствии циановодорода в соотношении 1 : 20 000 000, сероводорода — 1 : 3 000 000, сулемы — 1 : 2 000 000 [90]. Отравляемость катализатора увеличивается с уменьшением его удельной площади поверхности [51].

При использовании катализаторов нанесенного типа носитель может быть конкурентноспособным в отношении адсорбции яда. Некоторые носители связывают ядовитую примесь, защищая катализатор, как и определенные типы активаторов [40, 51]. Кроме того, с ростом поверхности контакта за счет его тонкого распределения по поверхности носителя чувствительность к отравлению уменьшается, а время, соответствующее начальному участку типичной кривой отравления, увеличивается (рис. 2.26) [20, 51].

Отравление в основном специфично. Каждый яд действует замедляюще, как правило, только в отношении одного катализатора и определенной реакции.

Действие яда может быть селективным, что дает возможность повысить избирательность катализатора. Так, проводят селективное отравление серебряных катализаторов галогенидами, в результате чего реакция полного окисления этилена подавляется сильнее, чем реакция образования оксида этилена, и избирательность катализатора, таким образом, повышается [40, 51]. Благодаря этому многостадийную реакцию можно остановить на какой-либо из промежуточных стадий. Такое отравление названо благоприятствующим [51, 91].

При изучении отравления катализаторов установлена связь между токсичностью и молекулярным строением яда. Это явление Мэкстед назвал *якорным эффектом* [51]. При сравнении ядов, содержащих, например, ядовитый атом серы, оказалось, что токсичность яда, приходящаяся на 1 моль серы, тем больше, чем больше молекулярная масса соответствующего соединения серы [51].

Отравление может быть обратимым, необратимым, кумулятивным.

При обратимом отравлении (см. рис. 2.26, кривая 1) активность катализатора снижается до определенного уровня, соответствующего концентрации ядовитой примеси, а затем, при дальнейшем увеличении времени отравления τ_0 , остается неизменной. После исключения яда из газовой смеси активность катализатора восстанавливается по кривой 2.

Кривая 3 соответствует необратимому отравлению. Вещества, необратимо отравляющие катализатор, нельзя

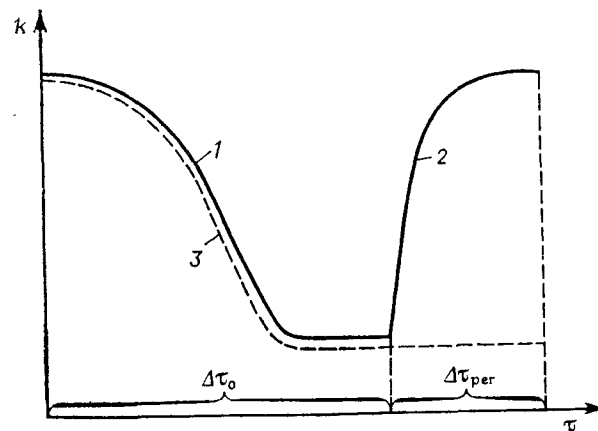


Рис. 2.26. Изменение константы скорости реакции во времени: 1 — при обратимом отравлении; 2 — при восстановлении активности (поступает без яда); 3 — при необратимом отравлении; $\Delta\tau_0$ — период отравления, $\Delta\tau_{\text{рег}}$ — период регенерации активности

применять при его изготовлении. Поэтому к чистоте сырьевых материалов предъявляют жесткие требования. Особенно приходится опасаться таких типичных ядов (для ряда процессов), как соединения серы, фосфора, мышьяка и др.

В некоторых случаях отравление катализатора обусловлено сорбционными и химическими процессами одновременно. Так, установлено, что при окислении SO_2 на ванадиевом катализаторе присутствие соединений мышьяка вызывает как необратимое (химическое), так и обратимое (сорбционное) отравление. Отравление в целом для этого случая относится к не полностью обратимому, т. е. после исключения яда (соединения мышьяка) из реакционной смеси активность катализатора восстанавливается лишь частично [19, 51].

Кумулятивное (накапливающееся) отравление выражается в прогрессирующей дезактивации катализаторов под действием малых количеств ядов, содержащихся в реагентах. Если яд хорошо поглощается катализатором, то для очистки реакционной смеси от кумулятивно действующего яда перед контактным аппаратом можно устанавливать дополнительные форконтракты, действующие как сорбенты ядов.

Прогрессирующие яды проявляют свое специфическое действие в виде ступенчатого замедления аналогичных превращений различных исходных веществ на одном и том же катализаторе по мере увеличения концентрации яда.

Механизм отравления связан с химическим составом катализаторов и соответственно типом катализа; он будет различен для электронного (гомолитического) катализа на полупроводниках и металлах и ионного (гетеролитического) катализа [40]. Наиболее сложен механизм отравления на металлических и полупроводниковых контактах [51]. Катализаторы полупроводникового типа более устойчивы к действию ядов, чем металлические. Это, видимо, связано с большим содержанием в полупроводниках различных примесей, вследствие чего дополнительное введение тех или иных добавок не приводит к сильному модифицированию свойств. Процесс отравления полупроводниковых контактов изучен значительно меньше, чем металлических [40].

Дезактивация в результате блокировки и спекания

Активность катализатора может уменьшаться не только при истинном отравлении, но и вследствие изменения структурных характеристик, а также при механическом экранировании поверхности катализатора пылью или твердыми веществами, образующимися при катализе (блокировка) [40, 51]. Для тонкопористых катализаторов, работающих при относительно низких температурах, блокировка контактной поверхности может происходить в результате объемного заполнения микро- и переходных пор в процессе адсорбции, капиллярной конденсации или осаждения микротвердых частиц из реагирующей смеси (напри-

мер, углерода и смол при катализе реакций органических веществ).

Зауглероживание катализаторов наблюдается во многих процессах: крекинг, риформинг, дегидрирование и др. [40, 51, 89]. Кокс, образующийся на поверхности катализаторов, всегда содержит некоторое количество водорода и по химическому строению представляет собой высококонденсированные ароматические углеводороды. Образование кокса принято считать побочной стадией основного каталитического процесса. По существу данным, кокс на катализаторах откладывается до определенного предела — $C_{\text{пред}}$ [92]. Фактическое содержание кокса зависит от температуры, природы сырья, пористой структуры и химического состава катализаторов. Обычно в кинетической области $C_{\text{пред}}$ не равно объему пор катализатора, который определяет максимально возможное количество кокса. Так, для алюмосиликатного катализатора $C_{\text{пред}}$ никогда не превышает 48 % (масс.), что составляет 56 % объема пор [93]. При протекании реакции в диффузионной области отложение кокса по радиусу частиц можно описать следующим уравнением [51, 92]:

$$C_{\text{макс}} = l^{n/2} \sqrt{rD / (2kC_0^{n-1})}, \quad (2.81)$$

$$C_{\text{пред}} = C_{\text{макс}} \pi r_{\text{ср}}^{-2} \rho = l^{n/2} \pi r_{\text{ср}}^{-2} \rho \sqrt{r_{\text{ср}} D / (2kC_0^{n-1})}. \quad (2.82)$$

Здесь l — длина поры катализатора; C_0 — концентрация реагирующего вещества у устья поры; n — порядок реакции; $r_{\text{ср}}$ — средний радиус пор; ρ — плотность кокса.

При блокировке, как правило, не изменяется ни энергия активации катализатора, ни его избирательность (исключая процессы в диффузионной области), поскольку действие блокирующего вещества сводится к выключению отдельных участков активной поверхности.

Активность контактных масс может также снижаться при изменении пористой структуры под действием высоких температур (спекание). Спекание — это агрегация мелких частиц в более крупные, что приводит к уменьшению активной поверхности катализатора и соответственно к понижению его активности [40, 52]. Движущей силой спекания является разность термодинамических потенциалов мелких и крупных частиц. Спекание, видимо, реализуется по двум механизмам: вследствие диффузии частиц и за счет переноса атомов [40, 52].

Регенерация контактных масс

Регенерация контактных масс столь же специфична, как и их отравление. Из возможных путей восстановления активности контактных масс наиболее существенными являются следующие [51]. Во-первых, летучий яд может быть удален с поверхности катализатора током чистого газа, жидкости или повышением

температуры. Во-вторых, при химическом взаимодействии с реагентами яд может перейти в нетоксичную, слабо адсорбированную форму.

Предложены методы магнитной обработки катализатора [80].

Катализаторы, потерявшие активность вследствие блокировки поверхности при коксообразовании, регенерируют путем выжигания кокса кислородом воздуха при 550—700 °С.

Рассмотрение вопросов отравления и регенерации еще раз приводит к заключению, что активность и стабильность контактов определяется как их химическим составом, так и определенной пористой структурой.

Глава 3

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

Качество катализаторов определяет основные показатели химических производств, использующих контактные массы: выход продукта, интенсивность процесса, длительность непрерывной работы реакторов [17]. В то же время затраты катализатора, как правило, составляют лишь доли процента в себестоимости целевого продукта производства. Поэтому в производстве катализаторов, в отличие от большинства крупнотоннажных продуктов, определяющей характеристикой является не себестоимость, а активность и устойчивость в работе. Это обстоятельство следует учитывать в технологии катализаторов. При изучении и развитии технологии катализаторов нужно рассматривать все последовательные стадии производства с точки зрения влияния их на активность и устойчивость катализаторов в эксплуатации. Следовательно, перед изучением или разработкой технологии какого-либо катализатора необходимо знать условия катализа. Создание катализаторов, обладающих высокой активностью и устойчивых в работе при значительном колебании параметров технологического режима катализа, является целью технологов—разработчиков новых катализаторов.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Производство контактных масс включает следующие основные этапы:

1. Получение исходного твердого материала, который обычно кроме веществ, входящих в состав конечного катализатора, содержит вещества, подлежащие в дальнейшем удалению. Исходными твердыми материалами могут служить: при изготовлении Al_2O_3 — выделенный из раствора гель, например $Al(OH)_3$; при

изготовлении оксидных и металлических катализаторов — соли летучей или нестойкой кислоты (нитраты, карбонаты, ацетаты, хроматы и др.).

2. Выделение соединения, которое является собственно катализатором. Из исходного материала удаляют термическим разложением, выщелачиванием или иным способом лишние вещества. Катализатор выделяется при этом в виде самостоятельной объемной фазы. При разложении солей таких металлов, как Sr , Al , Zn , получают трудновосстанавливаемые оксиды, а при термообработке солей Co , Ni , Fe и других — легковосстанавливаемые до металла кислородные соединения.

3. Изменение состава катализатора при взаимодействии с реагентами и под влиянием условий реакции.

Рассмотрим некоторые общие вопросы.

Исходным сырьем для производства катализаторов обычно служат соли каталитически активных металлов, золи, оксиды, природные минералы. Выбор сырья определяется составом катализатора, содержанием примесей, дефицитностью вещества и его ценой [41]. Оно должно удовлетворять определенным требованиям: постоянство химического и фазового составов, отсутствие вредных примесей, необходимый размер частиц, нужная влажность, возможно меньшая стоимость и т. д. Однородность химического состава катализатора в значительной степени определяется постоянством химического состава сырья, размером частиц в нем, влажностью, способом и продолжительностью перемешивания исходных составляющих, а также условиями их транспортировки, загрузки и хранения.

Фазовый состав сырья может влиять на пористую структуру катализатора. Так, оксид алюминия, полученный из байерита, имеет большую удельную площадь поверхности и гораздо меньший диаметр пор, чем оксид алюминия из бемита.

Некоторые вещества в очень незначительных количествах сильно уменьшают активность и избирательность катализатора. Основное количество нежелательных примесей находится в сырье. Требования к чистоте исходных компонентов связаны со стоимостью конечного продукта. Практически допустимая степень загрязнения может колебаться в широких пределах. Например, серебряные катализаторы окисления этилена до оксида этилена очень чувствительны к содержанию серы. Ванадиевые же контактные массы окисления ароматических углеводородов практически не чувствительны к большим дозам серы и ее соединений. Нецелесообразно применять в производстве катализаторов особо чистые сорта сырья. Кондиции на сырье обусловлены прежде всего допустимым содержанием специфических для данного катализатора ядов и могут быть значительно менее строгими в отношении безвредных примесей.

Другой возможный источник примесей — техническая вода, используемая для растворения, разбавления, промывки и т. д.

При особо важных операциях в ряде производств используют очищенную или даже дистиллированную воду [94].

Важен выбор материала оборудования, в котором готовят катализатор. Аппаратура должна быть антикоррозионной, не должна образовывать окалину и т. д.

Способы формовки катализаторов и носителей: коагуляция в капле, экструзия, таблетирование, вмазывание пасты, гранулирование на тарельчатом грануляторе, сушка в распылительной сушилке, размол материала. Формовку материала коагуляцией в капле и сушкой в распылительной сушилке широко используют при изготовлении осажденных катализаторов, что будет рассмотрено ниже. Наиболее универсальными методами являются экструзия пасты и таблетирование.

При экструзии [95] влажный осадок (часто со связующим) выдавливают в виде шнура из непрерывно действующего шнекового или гидравлического пресса. Форма и поперечный размер гранул определяются отверстиями в формующей головке пресса. На выходе из головки шнур контактной массы режут вращающимся ножом или натянутой струной, а образующиеся цилиндрики подхватываются ленточным транспортером.

Таблетирование [47, 95] проводят на таблеточных машинах под давлением до 30 МПа (300 кгс/см²). В зависимости от формы матрицы и пуансона получают гранулы в виде цилиндров, колец, седел, звездочек и т. д. В качестве связующих материалов используют тальк, графит, жидкое стекло, некоторые органические кислоты и другие вещества.

Вмазывание пасты в отверстия перфорированной стальной пластины возможно для гранулирования осадков различной природы и консистенции [95]. Размер получаемых гранул определяется толщиной пластины и диаметром отверстий. После подсушки гранулы выбивают из пластины специальным штампом либо выдавливают сжатым воздухом.

Размол монолитных катализаторов осуществляют на щековых дробилках и рабочую фракцию отделяют на виброситах или в барабанных сепараторах. При этом частицы имеют неправильную форму, наблюдается большое количество отходов в виде мелочи и пыли, но интервал получаемых размеров зерна может быть очень широк.

Гранулирование на тарельчатом грануляторе используют главным образом при изготовлении контактных масс механическим смешением компонентов.

Способы формовки влияют на удельную поверхность и пористую структуру контактных масс, в значительной степени определяют механическую прочность гранул, позволяя получать как очень прочные материалы (при коагуляции в капле, сушкой в распылительной сушилке), так и малопрочные (при таблетировании, экструзии и размолу).

Метод приготовления определяет степень дисперсности собственно каталитического компонента, форму, пористую структуру, а следовательно, и активность контактной массы.

Заданный тип пористой структуры и удельную поверхность получают различными приемами в зависимости от природы изготавливаемого катализатора. В осажденных контактных массах это во многом зависит от условий осаждения (рН среды, концентрации исходных растворов, температуры, скорости осаждения, времени созревания осадков), промывки и термообработки [41]. Катализаторы, получаемые путем пропитки активными составляющими пористого носителя, сохраняют в основном его вторичную структуру [96]. При сухом смешении компонентов пористость во многом определяется способом формовки, степенью измельчения исходной шихты, добавкой специальных веществ. Немаловажное значение на формирование структуры оказывают также температура и время термообработки катализатора [97, 99].

Оптимальный размер гранул определяют минимумом суммарных расходов на производство контактной массы, транспортировку реагентов и преодоление внутридиффузионных торможений и гидравлического сопротивления массы в процессе работы [22].

Механическая прочность гранул достигается правильно выбранным способом формовки, условиями термообработки. Например, увеличению прочности способствует спекание первичных кристаллитов по механизму межкристаллической диффузии, цементация частиц под влиянием специальных добавок — упрочнителей [100], вводимых в состав шихты, использование износостойчивых носителей [101].

Катализаторы, предназначенные для эксплуатации в кипящем слое, получают главным образом нанесением активных компонентов на прочные носители или сплавлением исходных составляющих. Из осажденных контактных масс для использования в условиях взвешивания наиболее пригодны алюмосиликаты, алюмогели, силикагели, в процессе приготовления которых происходит коагуляция геля в прочные, гладкие сферические гранулы.

Ниже рассмотрена специфика производства каждой технологической группы контактных масс с приведением конкретных технологических схем, реализованных в промышленных условиях.

ОСАЖДЕННЫЕ КОНТАКТНЫЕ МАССЫ

Методом соосаждения компонентов из растворов получают около 80 % катализаторов и носителей. Этот метод позволяет в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность катализаторов и носителей. Его недостаток в технологическом отношении — значительный расход реактивов, большое количество сточных вод. В зависимости от природы выпадающего осадка эти контактные массы условно можно разделить на солевые, кислотные и оксидные.

Примером оксидных осажженных катализаторов являются оксидножелезные контакты с различными промоторами, используемые при конверсии оксида углерода с водяным паром. В этом случае осадок представляет собой аморфный гидроксид железа в смеси с гидроксидами промоторов (хрома, висмута и др.). При последующей термообработке полученные гидроксиды переходят в оксиды соответствующих металлов.

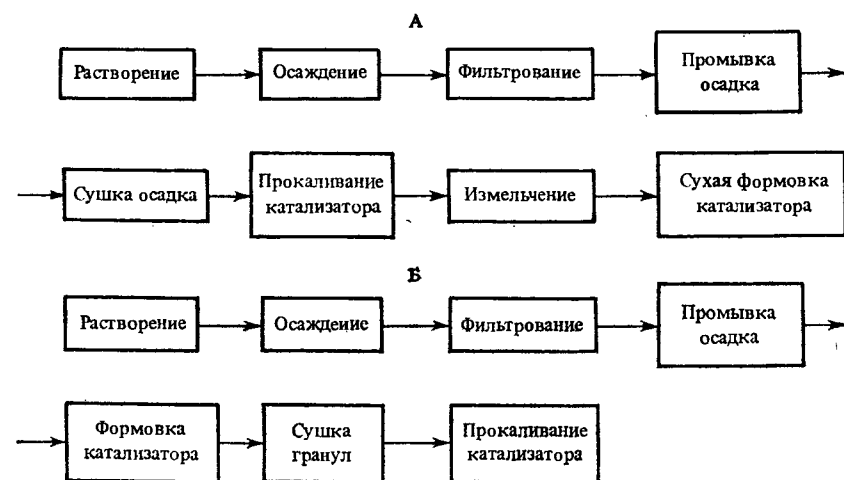
Различные силикагели, алюмогели, алюмосиликаты, применяемые для крекинга, гидратации, дегидратации, алкилирования и изомеризации углеводородов, относятся к кислотным катализаторам. В процессе их получения при сливании соответствующих растворов выпадает в осадок кремниевая или алюмокислотная кислота, гидроксид алюминия.

Образование солевых осажженных катализаторов сопровождается выпадением соли, из-за которой в последующих технологических операциях может измениться состав. Так, в производстве фенола паровым гидролизом хлорбензола применяют катализатор, полученный осаждением трикальцийфосфата аммиаком из раствора CaCl_2 и фосфата натрия.

Общая технологическая схема

На схеме 1 представлено получение осажженных контактных масс. Указанный порядок приготовления в каждом конкретном случае может изменяться, возможно совмещение отдельных операций или их отсутствие.

Схема 1. Приготовление осажженных катализаторов при сухом (А) и влажном (Б) способах формовки



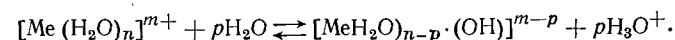
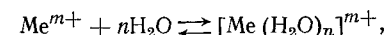
Растворение — процесс перехода твердой фазы в жидкую. В растворенном и в значительной мере диссоциированном состоя-

нии увеличиваются подвижность и химическая активность молекул. В производстве осажженных катализаторов растворяют практически чистые твердые соединения (чаще всего соли в воде), перевод которых в раствор позволяет ускорить проведение последующих химических реакций.

Оксидные катализаторы получают, как правило, из более или менее концентрированных растворов соответствующих солей (нитратов, ацетатов, оксалатов и др.).

Для приготовления растворов исходных веществ либо используют готовые кристаллические соли, либо растворяют соответствующие оксиды, гидроксиды, карбонаты в кислотах или щелочах.

При взаимодействии соли с водой происходит гидратация, приводящая к образованию гидратированного катиона, который далее гидролизует по схеме [41]:



Продукты гидролиза полимеризуются в комплексы — $[\text{Me}(\text{OH})_n]_n^{p+}$, где n зависит от условий гидролиза и природы металла и может изменяться в широких пределах. Состав раствора может в значительной степени изменяться во времени и зависит от природы катиона, pH среды, температуры, концентрации и т. д.

Глубина гидролиза исходных веществ оказывает значительное влияние как на физические свойства осадков, так и на каталитические свойства катализатора [41].

Средняя (суммарная) скорость процесса, определяемая количеством вещества G_p , которое растворяется за время τ_p , равна [24]:

$$G_p/\tau_p = (D/\delta) F_{cp} (C_p - C_0) = \beta F_{cp} (C_p - C_0). \quad (3.1)$$

Здесь δ — толщина диффузионного пограничного подслоя; F_{cp} — средняя во времени поверхность растворения; C_p — концентрация насыщенного раствора; C_0 — средняя концентрация растворяющегося вещества в основной массе раствора; β — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе.

Перемешивание, позволяющее уменьшить δ и равномерно распределить твердые частицы в жидкой фазе, ускоряет растворение.

Другим фактором, ускоряющим процесс, является температура. С ростом температуры увеличивается значение коэффициента диффузии D и соответственно массоотдачи вследствие уменьшения вязкости жидкой фазы. Для большинства веществ с повышением температуры растворимость в воде (C_p) непрерывно возрастает. Одновременно повышается и скорость растворения. К таким веществам относятся большинство хлоридов, нитратов, солей аммония. Однако у таких солей, как Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , с ростом температуры растворимость вначале увеличивается, а затем уменьшается и при определенной температуре практически доходит до нуля [102].

Более быстрому растворению способствует измельчение исходного сырья, т. е. возрастание $F_{\text{ср.}}$.

Растворение проводят в реакторах с механическим или пневматическим перемешиванием. Возможно применение противоточных смесителей (например, шнековых) с механическим перемещением твердого материала навстречу потоку растворителя. Противоток позволяет повысить значение $(C_p - C_0)$ в конце растворения твердого вещества.

Осаждение — процесс образования твердой фазы в результате химической реакции при сливании растворов исходных компонентов. Переход растворенного вещества в осадок — совокупность двух процессов: образования зародышей твердой фазы и роста кристаллов [24, 103] или укрупнения гелеобразных частиц при одновременном их осаждении. Каталитически активными формами являются термодинамически неустойчивые состояния вещества, процесс образования которых следует проводить в условиях, далеких от равновесия. Кристаллизация ускоряется при понижении температуры.

Число зародышей (центров кристаллизации) n связано со степенью пересыщения C/C_p соотношением:

$$n = A (C/C_p - 1). \quad (3.2)$$

Здесь A — коэффициент пропорциональности; C — концентрация раствора.

Чем больше пересыщение C/C_p , тем больше образуется центров кристаллизации и тем более мелкий и активный получается осадок [103]. Для увеличения числа зародышей кристаллизации следует использовать концентрированные исходные растворы. Повышение температуры и рН среды, а также увеличение ионной силы раствора способствуют уменьшению n .

Скорость образования зародышей зависит также от механического воздействия на раствор. Перемешивание вносит, по-видимому, ту энергию, которая необходима для начала процесса кристаллизации. Благоприятствуют образованию зародышей воздействие электрического, магнитного полей, ионизированное излучение, внесение в зону зародышеобразования кристаллитов данного вещества или посторонних включений.

В технологии важные скорости осаждения и фильтрации, влажность осадка, зависящая главным образом от размера частиц, удельной поверхности и плотности, а также от степени гидратации (сольватации) и набухания частиц [103]. Образование осадка может определяться скоростями зарождения и роста частичек, а также скоростью их осаждения в растворе.

Количество $G_{\text{ос}}$ осажденного за время $\tau_{\text{ос}}$ твердого вещества из раствора при росте кристаллов описывают обычным уравнением скорости гетерогенного процесса [5]:

$$\frac{dG_{\text{ос}}}{d\tau_{\text{ос}}} = kF_{\text{ос}} (C - C_p). \quad (3.3)$$

Здесь $F_{\text{ос}}$ — поверхность образующегося осадка.

Любой осадок полидисперсен. Растворимость мелких кристаллов всегда несколько выше, чем крупных. Поэтому при осаждении кроме образования зародышей и роста кристаллов происходит укрупнение кристаллов за счет растворения более мелких.

Соотношение между первичными и вторичными кристаллами и характер упаковки первичных кристаллов в объеме реального вторичного кристалла оказывает существенное влияние на технологию катализаторов (фильтруемость, реологические свойства осадков, усадку при сушке) и их свойства (удельную площадь поверхности, пористую структуру, термостойкость, топохимические превращения при прокаливании, активность) [104].

Для случая малорастворимых осадков образование кристаллов идет не по классическому механизму кристаллизации через растворение, а по механизму «ориентированного наращивания», включающему три этапа:

1. Образование зародышей при распаде полимерной структуры в пределах объема каждой из первичных частиц осадка с последующим формированием элементов решетки.

2. Переход зародышей в центры кристаллизации, характеризующиеся большей степенью упорядоченности структуры.

3. Ориентированное наращивание зародышей сначала на определенные грани центра кристаллизации, а далее на такие же грани вторичного кристалла. При этом в зависимости от условий старения осадка образуются разнообразные морфологические структуры вторичных кристаллов гидроксида [104].

По способности к кристаллизации гидроксиды можно разбить на три группы:

1) аморфные — практически не кристаллизуются, например силикагель;

2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ — кристаллизуются настолько быстро, что аморфную фазу удастся наблюдать лишь в особых условиях;

3) аморфные гидроксиды Ti, Zr, Fe, Cu, Al, а также гидратированные оксиды пентавалентной сурьмы и четырехвалентного олова — кристаллизуются сравнительно медленно; часто этот процесс сопровождается химическими и фазовыми превращениями [105].

Скорость осаждения для частиц шарообразной формы можно рассчитать по уравнениям [24]:

$$w_{\text{ос}} = \frac{d_3^2 g (\rho_{\text{тв}} - \rho)}{18\mu} \quad (\text{ламинарная область, } \text{Re} \leq 2), \quad (3.4)$$

$$w_{\text{ос}} \approx 0,78 \frac{d_3^{0,43} (\rho_{\text{тв}} - \rho)^{0,715}}{\rho^{0,285} \mu^{0,43}} \quad (\text{переходная область, } 2 < \text{Re} < 500), \quad (3.5)$$

$$w_{\text{ос}} \approx 5,46 \sqrt{\frac{d_3 (\rho_{\text{тв}} - \rho)}{\rho}} \quad (\text{турбулентная область, } \text{Re} > 500). \quad (3.6)$$

Здесь d_3 — диаметр частицы (зерна); g — ускорение свободного падения; $\rho_{тв}$ — плотность твердой частицы; ρ — плотность среды; μ — вязкость среды; $Re = \omega_{oc} d_3 \rho / \mu$.

Скорость осаждения нешарообразных частиц ω'_{oc} меньше скорости осаждения сферических частиц. Для расчета значения ω'_{oc} вводят поправочный коэффициент формы Φ и тогда:

$$\omega'_{oc} = \Phi \omega_{oc}. \quad (3.7)$$

Для округлых частиц $\Phi \approx 0,77$, угловатых — $\Phi \approx 0,66$, продолговатых — $\Phi \approx 0,58$, пластинчатых — $\Phi \approx 0,43$ [24].

В зависимости от специфики получаемого катализатора к операции осаждения предъявляют определенные требования: полнота осаждения, селективность с целью освобождения осадка от нежелательных примесей, высокая степень однородности твердой фазы, характер осадка, состав исходного раствора, возможно меньшая стоимость осадителя и другие.

Характер выделяющегося осадка (дисперсность, пористость, форма частиц) определяется температурой осаждения, pH среды, исходным составом раствора, его концентрацией, интенсивностью перемешивания, порядком слива растворов, условиями введения осадителя [47, 103]. Форма частиц суспензий весьма разнообразна: близкая к сферической, игольчатая, палочкообразная и т. д. Осадки, полученные при переменном pH, как правило, содержат продукты неполного гидролиза, что приводит к уменьшению поверхности.

Периодическое осаждение, даже при получении однокомпонентных катализаторов и интенсивном перемешивании, дает неоднородный по составу продукт. Непрерывное осаждение позволяет получить более однородный катализатор, поскольку в этом случае все время сохраняются постоянными концентрация реагентов и pH раствора [47]. При получении многокомпонентных и многофазных контактных масс достичь микрооднородности еще сложнее. Вследствие различной растворимости осажденных соединений состав твердой фазы в начале и конце осаждения может оказаться неодинаковым. Это бывает, например, при соосаждении смесей гидроксидов металлов из растворов солей. Осаждение не происходит одновременно, а определяется pH среды [106]:

Mg(OH) ₂	10,5	Pb(OH) ₂	6,0	Zn(OH) ₂	5,2
AgOH	9,5	Be(OH) ₂	5,7	Al(OH) ₃	4,1
Mn(OH) ₂	8,5—8,8	Fe(OH) ₂	5,5	Sn(OH) ₂	2,0
Co(OH) ₂	6,8	Cu(OH) ₂	5,3	Fe(OH) ₃	2,0
Ni(OH) ₂	6,7	Cr(OH) ₃	5,3		

Таким образом, в процессе нейтрализации кислых растворов при хорошем перемешивании первым будет выпадать в осадок гидроксид с меньшим значением pH осаждения. Гидроксиды, обладающие близкими значениями pH осаждения, осаждаются одновременно. Совместное осаждение гидроксидов приводит к образованию смешанных кристаллов, внедрению одного гидроксида

в решетку другого, поверхностной адсорбции осадком, образующимся первым, другого осадка.

Для рассматриваемой группы катализаторов характерна зависимость активности от природы исходных реагентов (солей и оснований). Объясняется это адсорбцией аниона соли и катиона основания с образованием основных солей, присутствующих в небольших количествах в прокаленном препарате.

Чаще всего применяют периодическое осаждение, при котором в раствор исходных компонентов вливают осадитель. Осаждение проходит при непрерывно изменяющихся условиях (концентрации, pH и др.). Для увеличения однородности осадка иногда ведут осаждение в буферном электролитном растворе с pH, соответствующим pH осаждения. В буферный раствор подают растворы исходных компонентов, причем скорость подачи одних растворов сохраняется постоянной на протяжении всего процесса осаждения, а скорость подачи других поддерживают постоянным pH.

При осаждении из гомогенного раствора удается избежать высоких локальных концентраций, образующихся в точках сливания исходных растворов. С этой целью в качестве осадителя используют такое соединение, которое в течение некоторого времени образует гомогенный раствор с исходными компонентами (например, карбамид).

Осаждение с задержкой гидролиза используют в том случае, когда лимитирующей стадией является гидролиз катиона. Тогда введение в раствор анионов, одинаковых с анионами осаждаемого вещества, способствует замедлению гидролиза и какое-то время до начала осаждения растворы будут сохраняться гомогенными.

При непрерывном осаждении на протяжении всего процесса в реактор подают растворы исходных компонентов, а из реактора непрерывно отводят получающийся осадок в виде суспензии. Последнюю фильтруют либо разделяют твердую и жидкую фазы другими способами.

Фильтрация. Скорость процесса пропорциональна движущей силе и обратно пропорциональна сопротивлению. Обычно, ввиду небольшого размера пор в слое осадка и фильтровальной перегородке, а также малой скорости движения жидкой фазы в порах, можно считать, что фильтрация протекает в ламинарной области [24]. Тогда скорость фильтрации в каждый момент прямо пропорциональна разности давлений ΔP , но обратно пропорциональна вязкости $\mu_{ж}$ жидкой фазы суспензии, общему гидравлическому сопротивлению R_{oc} слоя осадка и фильтровальной перегородки $R_{ф.п}$:

$$\frac{dv_{\phi}}{d\tau_{\phi}} = \frac{S_{\phi} \Delta P}{\mu_{ж} (R_{oc} + R_{ф.п})}. \quad (3.8)$$

Здесь v_{ϕ} — объем фильтрата; τ_{ϕ} — продолжительность фильтрования; S_{ϕ} — поверхность фильтрования.

Важной характеристикой осадка, получающегося при фильтровании суспензии, является порозность ε [107], т. е. отношение объема каналов между зернами $v_{\text{св}}$, занятого в момент фильтрования жидкостью, к общему объему осадка $v_{\text{ос}}$:

$$\varepsilon = \frac{v_{\text{св}}}{v_{\text{ос}}} = \frac{v_{\text{ос}} - v_{\text{ТВ}}}{v_{\text{ос}}} = 1 - \frac{v_{\text{ТВ}}}{v_{\text{ос}}} = 1 - \frac{G_{\text{ТВ}}}{\rho_{\text{ТВ}} v_{\text{ос}}}. \quad (3.9)$$

Здесь $v_{\text{ТВ}}$ — объем зерен в осадке; $G_{\text{ТВ}}$ — количество твердой фазы.

Иногда порозность осадка удобнее выражать отношением объема, занимаемого каналами, к объему твердых частиц осадка — ε' [107]. Тогда:

$$\varepsilon' = \frac{v_{\text{ос}} - v_{\text{ТВ}}}{v_{\text{ТВ}}} = \frac{v_{\text{ос}} \rho_{\text{ТВ}}}{G_{\text{ТВ}}} - 1; \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon'}{1 + \varepsilon'}. \quad (3.10)$$

В зависимости от свойств осадка и определяемых ими свойств суспензии, а также специфики последующих операций переработки осадка используют фильтры разнообразных конструкций: барабанные, дисковые вакуум-фильтры, плиточно-рамные, фильтр-прессы и др.

Отделение осадков от жидкой фазы возможно также отстаиванием и центрифугированием.

Наиболее прост в аппаратном отношении **метод отстаивания**. При неподвижном стоянии или ламинарном течении системы под влиянием силы тяжести происходит самопроизвольное оседание частиц осадка, поскольку плотность их больше плотности жидкой фазы. Скорость седиментации частиц осадка и, следовательно, производительность отстойников выражаются законом Стокса [24]. Отстаивание суспензии проводят в аппаратах периодического или непрерывного действия.

При **центрифугировании** движущей силой разделения твердой и жидкой фаз является центробежная сила, достигающая больших значений, под действием которой осадок остается в роторе центрифуги, а жидкость удаляется [41]. Малое использование этого метода обусловлено высокой дисперсностью и легкой сжимаемостью осадков, высокой стоимостью и сложностью эксплуатации центрифуг.

Промывка осадка. Часто при производстве контактных масс из осадка необходимо удалить те компоненты, которые растворены в фильтрате или адсорбированы на поверхности осадка. В этом случае требуется промывка осадка на фильтре либо репульсионная промывка с повторением фильтрования. Промывка на фильтре позволяет сравнительно небольшим количеством промывного раствора вытеснить захваченный осадком фильтрат. Однако, как правило, осадки на фильтре распределены неравномерно, поэтому промывка их сопровождается образованием каналов в осадке и эффективность отмывки резко падает [24, 103]. Более надежна, но и более трудоемка **фильтратно-репульсионная промывка**.

Длительность промывки определяют по уравнению:

$$\tau_{\text{пр}} = \mu_{\text{пр}} R_{\text{ос}} v_{\text{ос}}^2 v_{\text{пр}} / (\Delta P_{\text{общ}} F_{\text{общ}}^2). \quad (3.11)$$

Здесь $\mu_{\text{пр}}$ — вязкость промывных вод; $R_{\text{ос}}$ — удельное сопротивление осадка; $v_{\text{ос}}$ — объем осадка, соответствующий единице объема фильтрата; $v_{\text{пр}}$ — объем промывных вод; $\Delta P_{\text{общ}}$ — общая потеря напора при фильтровании (давление раствора); $F_{\text{общ}}$ — общая поверхность фильтра.

Сопротивление осадка определяется его свойствами. В зависимости от поведения на стадиях фильтрования и промывки различают несжимаемые и сжимаемые осадки. В первом случае пористость при увеличении разности давлений не уменьшается, вследствие чего гидравлическое сопротивление осадка не изменяется. Пористость сжимаемых осадков при повышении разности давлений снижается, а гидравлическое сопротивление их соответственно возрастает [41].

При использовании реагентов, образующих в виде побочных продуктов термически нестойкие соли, например нитрат аммония, промывку можно или совсем исключить или проводить неполностью.

Сушка осадка. После фильтрования и промывки осадки содержат обычно около 10—60 % влаги (чаще всего 25—30 %), которую необходимо удалить, т. е. провести процесс сушки.

Сушку по способу подвода теплоты разделяют на: **конвективную** — непосредственное соприкосновение осадка с сушильным агентом, **контактную** — передача теплоты от стенки сушилки к материалу за счет теплопроводности последнего, **электрическую** — с использованием токов высокой частоты или джоулевой теплоты [24, 103].

Несколько обособлена **распылительная сушка**, при которой твердые сухие частицы получают при испарении влаги из диспергируемого на мелкие капли раствора или суспензии. Этот метод, являясь, по существу, конвективным, позволяет одной операцией заменить процессы фильтрования, сушки и формирования, однако требует больших затрат энергии. Распылительное испарение раствора можно сочетать с последовательно установленными сушилками кипящего слоя.

Скорость сушки зависит от характера связи влаги с материалом и механизма ее перемещения из глубины твердого тела к поверхности испарения, определяемого главным образом порозностью ε осадка. Осадки грубокапиллярной структуры (диаметр каналов более 10 мкм) высушивают быстрее, чем материалы, состоящие из тонкокапиллярных частиц [24]. Если находящаяся в осадке влага содержит растворенные вещества, скорость сушки замедляется из-за отложения этих веществ на стенках каналов (пор), а это приводит к уменьшению размеров последних. В процессе сушки наибольшее значение имеют размеры и форма частиц, влажность, стойкость материала к нагреванию [108]. Шарообразные частицы высушиваются быстрее цилиндрических

Химический состав *, % (масс.):

Na ₂ O	0,2—0,3
La ₂ O	1,8—1,2
Al ₂ O ₃	9,7
Содержание цеолита, % (масс.)	10
Начальная активность (выход), %:	
бензин	49,3
газ	9,7
кокс	2,9
бутилены	1,7

* Без учета наполнителя.

Цех, производящий Цеокар-2, имеет сырьевое и формовочно-термохимическое отделения.

Сырьевое отделение. Состоит из двух блоков, включающих операции приготовления жидкого стекла и сернокислого раствора сульфата алюминия.

Раствор жидкого стекла готовят из так называемой силикат-глыбы — твердой смеси солей натрия поликремниевых кислот ($n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Na}_2\text{O}$). Силикат-глыба должна иметь силикатный модуль (молярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$) в пределах 2—3. С увеличением модуля уменьшается растворимость солей и растворы становятся неустойчивыми. С другой стороны, чем выше модуль, тем меньше расход компонентов при производстве катализаторов. Силикат-глыбу готовят обычно на стекольных заводах. Ее дробят в щековой дробилке до кусков размером 10—15 мм, что ускоряет растворение, которое производят во вращающихся автоклавах 1 (рис. 3.2). Раздробленная глыба из дробилки попадает в специальный ковш, который по мере наполнения поднимает глыбу вверх и ссыпает ее в весовой дозатор. Взвешенную глыбу весовым дозатором подтаскивают к люку автоклава. Последний предварительно заливают определенным количеством воды. Затем люк 2 закрывают, и в автоклав подают перегретый водяной пар (0,5—

0,6 МПа, около 200—220 °С). В результате варки образуется раствор плотностью 1,35—1,45 г/см³. Получать раствор более высокой плотности невозможно из-за агломерации кусочков материала в плотную массу. В смесителе 7 выдавленный из автоклава раствор разбавляют водой, отстаивают и подают насосом 8 на фильтр-пресс 9. Предварительное разбавление раствора до плотности 1,25 г/см³ позволяет уменьшить сопротивление при фильтровании. Скорость фильтрования жидкого стекла зависит от модуля силикат-глыбы, температуры и плотности раствора, качества фильтров. Отфильтрованный раствор самотеком поступает в сборную емкость 10, где его доводят до нужной концентрации.

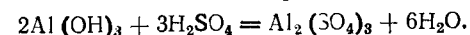
Объем воды (v_v , л), необходимый для получения рабочей концентрации раствора, определяют по формуле [108]:

$$v_v = v_p(N - N_1)/N_1. \quad (3.13)$$

Здесь v_p — объем раствора, л; N — нормальность концентрированного раствора; N_1 — нормальность раствора, заданная по нормам технологического режима.

Учитывая, что жидкое стекло при соприкосновении с воздухом покрывается желатинообразной коркой вследствие протекания реакции $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SiO}_3$, полученный раствор необходимо быстро использовать или хранить в закрытой таре.

Сульфат алюминия готовят по реакции:



Гидроксид алюминия, поступающий на производство катализатора с глиноземных заводов, контролируют на содержание железа и SiO_2 . Присутствие SiO_2 придает раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ неустойчивость, а железо усиливает закоксовывание катализатора при крекинге.

В свинцованный изнутри реактор 1 (рис. 3.3) заливают воду, затем 50 %-ю серную кислоту и наконец подают порошкообразный $\text{Al}(\text{OH})_3$ при непрерывном перемешивании паром (если температура в реакторе 100 °С) или воздухом (при температуре выше 120 °С). Реакция — экзотермическая; загрузку следует проводить осторожно, чтобы не было перегревов и выбросов растворов. Компоненты берут в стехиометрическом соотношении. Конец варки определяют по количеству свободной кислоты, не вошедшей в реакцию. Концентрация кислоты в готовом растворе не должна превышать 2—3 г/л.

Далее раствор сливают в разбавитель 2, предварительно заполненный водой на $1/3$ своего объема, разбавляют водой при перемешивании воздухом, дают отстояться и остыть. Разбавленный раствор насосом 3 подают на рамный деревянный фильтр-пресс 4. Профильтрованный раствор поступает в емкость 5, выложенную изнутри свинцом для защиты от коррозии. В емкости 5 раствор доводят до рабочей концентрации разбавлением водой и подают в отделение осаждения катализатора.

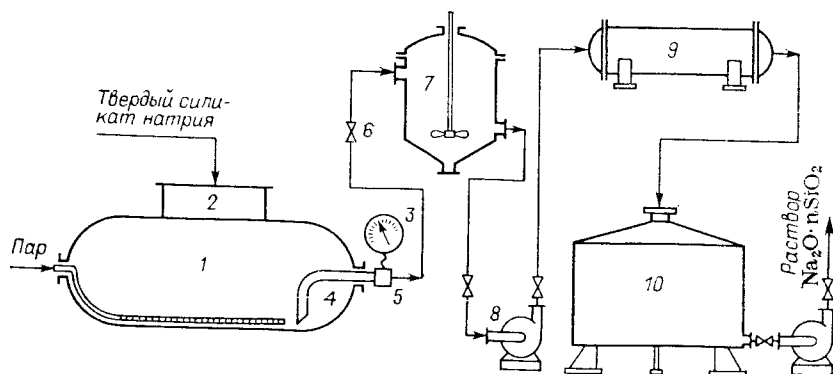


Рис. 3.2. Схема приготовления раствора жидкого стекла:

1 — автоклав-растворитель; 2 — люк; 3 — манометр; 4 — сифонная труба; 5 — соединительная муфта; 6 — задвижка; 7 — смеситель для разбавления; 8 — центробежный насос; 9 — фильтр-пресс; 10 — емкость для фильтрата

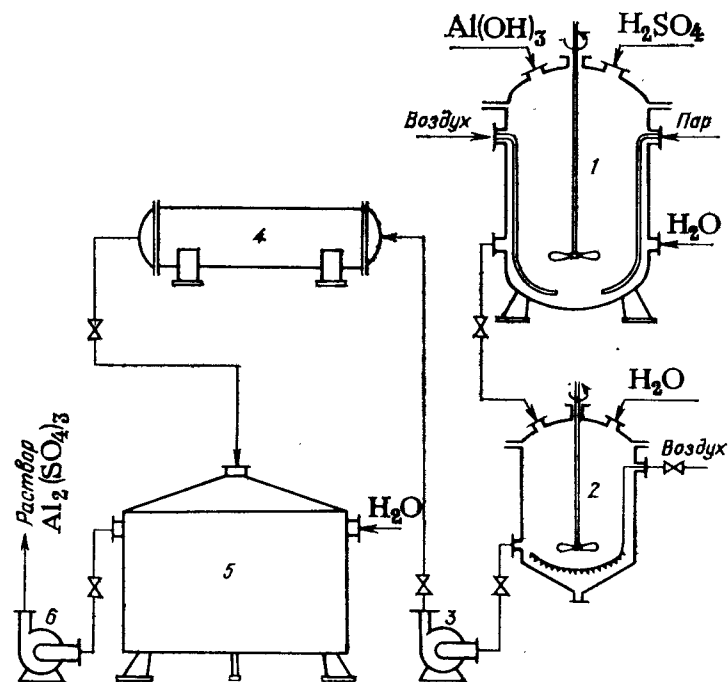


Рис. 3.3. Схема приготовления раствора сульфата алюминия:
1 — реактор; 2 — разбавитель; 3, 6 — центробежные насосы; 4 — фильтр-пресс; 5 — емкость для фильтрата

Тонкодисперсный порошок кристаллического цеолита получают дроблением и перемешиванием с водой цеолита У (см. стр. 172) в натриевой форме (содержит 50—55 % сухого вещества) в диспергаторе (струйная вибромешалка). Тонкодисперсная суспензия поступает в отстойную емкость на расслаивание: относительно крупные частицы (5—6 мкм) оседают и повторно идут на диспергирование, а верхний тонкодисперсный слой откачивают в рамную мешалку, где доводят до рабочей концентрации и направляют на формование. Содержание цеолита в катализаторе колеблется в пределах 5—90 % (масс.). Состав аморфной матрицы $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 94/6$.

Формовочно-термохимическое отделение. Принципиальная технологическая схема представлена рис. 3.4 [112]. В смесителе 2 смешивают раствор силиката натрия с модулем 2,7—3,0, водную суспензию цеолита NaY, 1,2 н. раствор сернокислого сульфата алюминия. Образовавшийся гидрозо́ль направляется на распределительный конус 3, а затем в виде множества тонких струек стекает в формовочную колонну 4, верхняя часть которой заполнена турбинным маслом, а нижняя — формовочной водой (раствором сульфата натрия). Растворы силиката натрия и сульфата алюминия предварительно охлаж-

дают так, чтобы температура золя составляла 9—11 °С. Струйки золя, проходя через слой масла в колонне высотой около 3 м, распадаются на отдельные капли, которые под действием сил поверхностного натяжения принимают форму сфер. Полученные шарики гидрогеля выносятся формовочной водой в емкости 6, где проводится термохимическая обработка ступенчато-непрерывным методом с переключением емкостей через несколько часов. Термохимическая обработка включает:

обработку шариков гидрогеля раствором смеси солей редкоземельных элементов (концентрацией примерно 2 г/л, считая на оксиды) и аммония (~20 г/л) с целью удаления из катализатора основного количества цеолитносвязанного натрия и введения в его состав катионов РЗЭ и аммония; стадии синерезиса и вытеснения натрия аммонием совмещены;

обработку раствором солей аммония (~20 г/л) с целью дополнительного удаления натрия из катализатора, а также для равномерного распределения катионов РЗЭ в гидрогелевых шариках;

промывку подщелоченной аммиаком химически очищенной водой для удаления растворимых солей, в том числе и сульфат-ионов.

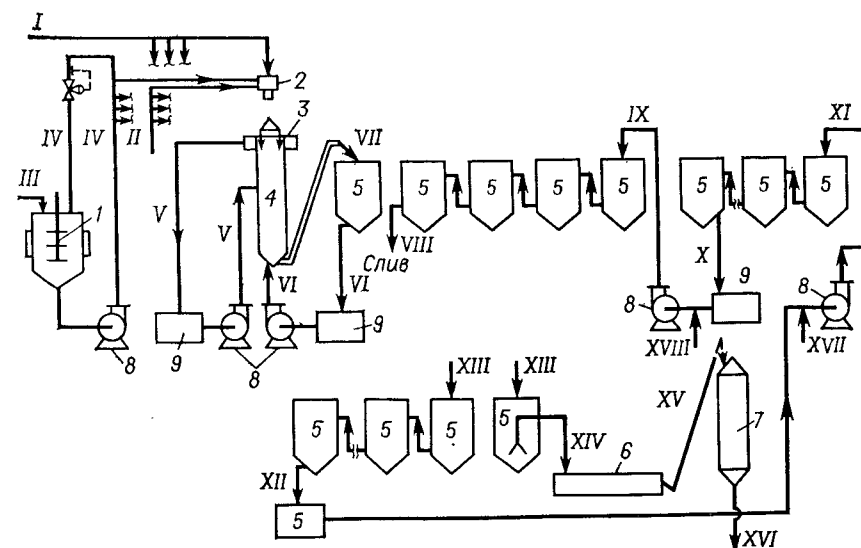


Рис. 3.4. Схема производства шарикового цеолитсодержащего редкоземельного катализатора:

1 — мешалка; 2 — смеситель; 3 — распределительный конус; 4 — формовочная колонна; 5 — емкости для термохимических обработок; 6 — сушилка; 7 — прокалочная печь; 8 — центробежные насосы; 9 — емкости; I — рабочий раствор силиката натрия; II — рабочий раствор подкисленного $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; III — водная суспензия цеолита; IV — циркуляционная линия для подачи суспензии цеолита; V — формовочное масло; VI — формовочная вода; VII — формовочная вода с шариками гидрогеля после формовки; VIII — отработанный первый активирующий раствор; IX — первый активирующий раствор; X — отработанный второй активирующий раствор; XI — второй активирующий раствор; XII — отработанный промывная вода; XIII — химически очищенная вода; XIV — транспортная вода с шариками гидрогеля; XV — сухой шариковый катализатор; XVI — прокаленный катализатор; XVII — раствор аммонийной соли; XVIII — раствор смеси нитратов редкоземельных элементов

Второй активирующий раствор готовится в потоке из отработанной промывной воды, а первый активирующий — в потоке из отработанного второго. Промытые шарики гидрогеля гидротранспортом направляют на сушку в ленточную сушилку 7. Максимальная температура сушки 170 °С, время сушки — 4 ч. Высушенный катализатор элеватором или пневмотранспортом направляется на прокалку.

Цель прокалки — удаление воды, стабилизация структуры катализатора, увеличение его селективности. Прокалку ведут смесью дымовых газов с водяным паром, что вызывает частичное разрушение цеолита и снижение общей активности при возрастании выхода бензина и снижении выходов газа и кокса [113].

Прокалку производят в шахтных печах 8 при 730—750 °С. Прокаленный катализатор пневмотранспортом подают в аэродинамические сепараторы, товарный катализатор собирают в бункер.

Микросферический катализатор используют в каталитических крекинг-процессах с кипящим слоем катализатора, а также в процессах изомеризации и полимеризации.

Катализатор имеет следующий фракционный состав:

Размер частиц, мкм . . .	Менее 20	40—20	75—40	150—75	400—150
Содержание, %	3,5	17	56	13,5	10

Характеристика катализатора:

Насыпная плотность, г/см ³	0,7—0,8
Удельная площадь поверхности, м ² /г . .	Около 500
Средний диаметр пор, мм	Примерно 4

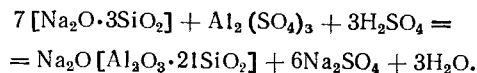
Химический состав катализатора, % (масс.):

SiO ₂	86—87	CaO, Na ₂ O, MgO	Около 1
Al ₂ O ₃	12—13	Fe (в пересчете на Fe ₂ O ₃)	Не более 0,2

Сырьевое отделение практически не отличается от рассмотренного выше для катализатора Цеокар-2.

Формовочно-промывочное отделение включает узел формовки микросферического алюмосиликатного гидрогеля и узел мокрой обработки гидрогеля.

В этом отделении закладывается структура будущего катализатора, поэтому оно является главным для всего катализаторного производства. При смешении растворов жидкого стекла и сульфата алюминия образуется коллоидный раствор. Первичный синтез катализатора можно приблизительно представить уравнением:



Рабочий раствор, обеспечивающий необходимое содержание Al₂O₃ в готовом катализаторе, имеет сильнощелочную реакцию. В этих условиях гранулы получаются рыхлыми, широкопористыми, с низкой насыпной плотностью. Поэтому раствор сульфата

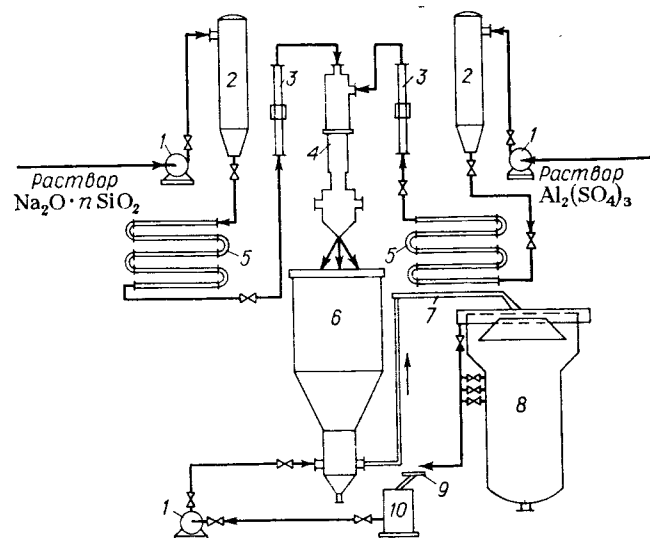


Рис. 3.5. Схема формовки микросфер:

1 — насосы; 2 — напорные бачки; 3 — ротаметры; 4 — смеситель-распылитель; 5 — холодильники; 6 — формовочная колонна; 7 — транспортирующий желоб; 8 — промывочный чан; 9 — распределительный желоб; 10 — емкость для воды

алюминия подкисляют серной кислотой. Объем кислоты (v_k , м³), необходимый для подкисления, рассчитывают по формуле:

$$v_k = v_p C_k / \rho_k. \quad (3.14)$$

Здесь C_k — концентрация кислоты в готовом растворе, кг/м³; ρ_k — плотность добавляемой кислоты, кг/м³.

Для получения катализатора микросферической формы струю золя распыляют сжатым воздухом в слой формовочного масла (в данном случае, это трансформаторное масло определенной вязкости).

В формовочную колонну 6 диаметром 1,5 м (рис. 3.5) закачивают на 2,8—3,0 м по ее высоте формовочное масло и налаживают непрерывную циркуляцию формовочной воды, представляющей собой паровой конденсат или умягченную техническую воду. Из промежуточной емкости 10 вода центробежным насосом направляется в нижнюю часть колонны, по выносной трубе поднимается в транспортирующий желоб 7, по которому сливается в промывочный чан 8. Из промывочного чана с помощью переливного кармана вода сливается в распределительный желоб 9 и возвращается в промежуточную емкость 10.

Рабочие растворы сульфата алюминия и жидкого стекла насосами 1 из рабочих емкостей закачивают в напорные бачки 2, предназначенные для поддержания постоянного давления рабочих растворов, поступающих на ротаметры 3.

В процессе формирования необходимо поддерживать постоянную температуру гелеобразующих растворов, лежащую в пределах

10—12 °С. Повышение температуры ускоряет процесс коагуляции и усложняет формование. Охлаждают растворы в холодильниках 5. Формование микросфер производят, распыляя смесь гелеобразующих растворов воздухом с помощью смесителя-распылителя 4. Давление воздуха не должно превышать 0,1 МПа (1 ат): при сильном распылении образуются частицы размером до 100 мкм, при слабом — более 700 мкм. При этом образующиеся капельки геля с большой скоростью ударяются о поверхность масла и по инерции движутся сначала сплошной массой от центра к периферии колонны и только потом, потеряв скорость, начинают опускаться вниз. При расширенном (до 1,5 м) диаметре колонны резко уменьшается налипание геля на ее стенках. Температура масла и формовочной воды 25—30 °С. Для подогрева формовочного масла колонна снабжена штуцером, через который вводят острый пар. Чтобы исключить зависание геля в колонне, в нижнюю ее часть и в основание выносной трубы подведен воздух для периодического перемешивания.

Скорость w_{oc} прохождения частиц геля через масло, зависящая от высоты слоя масла и от сопротивления движению f [97], определяют по закону Стокса:

$$f = 6\pi\mu_m r_3 w_{oc}. \quad (3.15)$$

Здесь μ_m — вязкость масла.

Ввиду значительной вязкости масла скорость w_{oc} на коротком участке пути уже становится равномерной, так как сопротивление уравновешивает силу тяжести:

$$6\pi\mu_m r_3 w_{oc} = \frac{4}{3}\pi r_3^3 g (\rho_p - \rho_m). \quad (3.16)$$

Здесь ρ_p и ρ_m — плотности раствора (геля) и масла соответственно. Отсюда

$$w_{oc} = \frac{2}{9} r_3^2 g (\rho_p - \rho_m) / \mu_m. \quad (3.17)$$

Капля проходит через слой масла за 8—11 с, а коагуляция наступает через 5—8 с. Скорость коагуляции возрастает с увеличением температуры и концентрации исходного раствора, зависит от pH среды и присутствия электролита в растворе. Осаждение возможно только при определенных значениях pH (рис. 3.6), которые регулируют добавлением к смеси кислоты. Максимальная скорость осаждения достигается при pH = 9.

Образующиеся в результате распыления мельчайшие капельки золя по мере прохождения через слой масла принимают форму микросфер и переходят в твердый гель, мицеллы соединяются при этом в более крупные агрегаты, вырастают в нити, переплетающиеся в густую сеть. Полученный гель состоит из 90 % воды и 10 % сухого вещества.

Пройдя слой масла, гранулы поступают в поток формовочной воды, подхватываются им и выносятся из колонны в транспортирующий желоб 7 и далее в промывочный чан 8 (см. рис. 3.5). Формовочная вода через сливной карман переливается в масло-

уловитель, откуда насосом возвращается в формовочную колонну. Свежесформованный гель подвергают мокрой обработке в промывочном чане (рис. 3.7) с целью образования определенной пористой структуры, удаления вредных примесей, уменьшения содержания Na^+ в нем.

Теряя воду, гидрогель сжимается по радиальным направлениям, что ведет к дополнительным напряжениям в зерне. Для уменьшения этих напряжений перед сушкой проводят термообработку, активацию и промывку микросфер.

После образования геля в нем продолжается дальнейшее уплотнение и соединение мицелл. Скелет, образованный мицеллами, сжимается, при этом выделяется интермицеллярная жидкость. Процесс самопроизвольного уменьшения объема гелей, сопровождающийся выделением жидкой фазы, называют синерезисом. При синерезисе между мицеллами образуются поры, в гидрогеле создается структура, обеспечивающая высокую механическую прочность, хорошую регенерируемость и минимальное разрушение катализатора при его обезвоживании в процессах сушки и прокаливания.

Синерезис протекает очень медленно. Для его ускорения нагревают синерезисный раствор до такой температуры, чтобы обеспечить насыпную плотность катализатора, равную 0,75—0,8 г/см³. Насыпная плотность увеличивается с понижением температуры синерезисного раствора и pH золя.

Растворы в промывочный чан поступают через нижний штуцер, а выходят через штуцер сверху (из чана в чан) или через другой верхний штуцер и боковые штуцеры (в промежуточную емкость или в канализацию). Отбойник 2 препятствует попаданию ката-

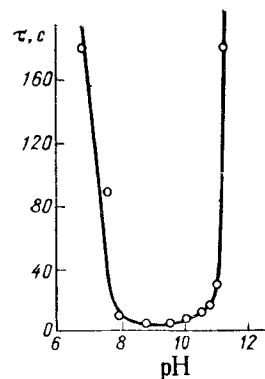


Рис. 3.6. Влияние pH на время коагуляции алюмосиликатного золя

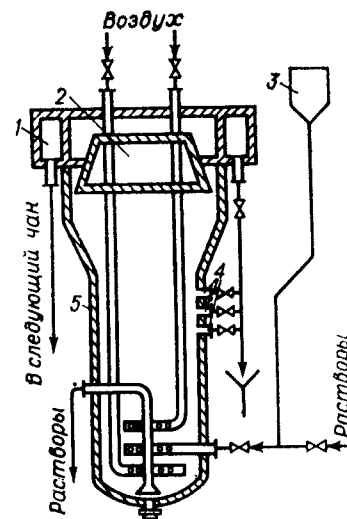


Рис. 3.7. Чан для промывки катализатора:

1 — переливной карман; 2 — отбойник; 3 — воронка; 4 — боковые штуцеры; 5 — корпус

лизатора в переливной карман 1 во время перемешивания гидрогеля воздухом и заполнения чана при формовании. Во входной штуцер раствор поступает только через воронку 3. Боковые штуцеры 4 расположены на разных уровнях по высоте и служат для понижения уровня растворов в чане. Нагревание раствора в чане и поддержание требуемой температуры проводят либо периодической подачей острого пара в чан при легком перемешивании воздухом, либо циркуляцией термообрабатывающего раствора через теплообменник. Перевод раствора из одного чана в другой осуществляется эрлифтом или самотеком. Температура термообработки — 48—50 °С, продолжительность — 6 ч.

Процесс активации заключается в обработке катализатора слабым 0,08—0,1 н. раствором сульфата алюминия, в результате чего идет катионообмен: неактивные ионы Na^+ обмениваются на активные Al^{3+} . Для лучшей обработки процесс ведут при постоянном легком перемешивании воздухом. Продолжительность процесса — 12 ч. Содержание натрия в катализаторе снижается с 5—6 до 0,2 %, а содержание алюминия повышается с 7—9 до 12—13 %. Чем полнее замещен натрий, тем выше качество катализатора. В активирующем растворе недопустимо содержание свободной серной кислоты, так как она препятствует катионообмену.

Активацию осуществляют по следующей схеме. Из емкости активирующий раствор центробежным насосом закачивают в первый по ходу раствора промывочный чан. Раствор проходит через слой катализатора, далее через переливной карман поступает на эрлифт, из которого сжатым воздухом его подают в воронку следующего промывочного чана. Из второго чана раствор перекачивают в третий, а из последнего через боковой штуцер самотеком сливают в канализацию.

После активации гранулы промывают водой для удаления SO_4^{2-} , Na^+ и других вредных примесей, образующихся в процессе активации. Для промывки следует использовать химически очищенную воду, так как присутствующие в воде катионы кальция, магния, натрия могут обмениваться на ионы алюминия, введенные в катализатор на стадии активации. Для предупреждения оседания на катализаторе нежелательных солей в промывную воду добавляют небольшие количества сульфата аммония.

Увеличение объема промывных вод благоприятно сказывается на качестве катализатора, но ухудшает его структурные характеристики вследствие частичного вымывания SiO_2 и Al_2O_3 .

Процесс промывки производят в промывочных чанах в течение 24 ч при 45—50 °С.

Сушильно-прокалочное отделение. Промытый катализатор выгружают в промежуточную емкость в виде водной суспензии, откуда он всасывается в монжус. Из монжуса суспензия поступает в сырьевую емкость, расположенную над сушильной колонной. Сушка суспензии происходит в вертикаль-

Рис. 3.8. Вертикальная сушильная колонна:

1 — емкость; 2 — обтекатель; 3 — люк; 4 — шибер; 5, 6 — инжекторы; 7, 7', 7'' — циклоны

ной распылительной сушилке (рис. 3.8) в токе горячих дымовых газов, движущихся снизу вверх.

Мениск жидкости в порах зерна и каналах осадка имеет кривизну, соответствующую минимуму внутреннего давления. В результате по обе стороны мениска появляется разность давлений (капиллярное давление), градиент которой всегда направлен к центру кривизны [107]:

$$P_K = -2\sigma(1/r_{1\text{кр}} + 1/r_{2\text{кр}}). \quad (3.18)$$

Здесь P_K — капиллярное давление; σ — поверхностное натяжение; $r_{1\text{кр}}$ и $r_{2\text{кр}}$ — главные радиусы кривизны мениска.

Для цилиндрических пор или каналов мениск имеет одинаковую кривизну во всех направлениях радиусом $r_{\text{кр}}$, поэтому

$$P_K = -\sigma/r_{\text{кр}}. \quad (3.19)$$

Радиус цилиндрических каналов $r_{\text{кр}}$ при малых размерах последних, что характерно для пор в зерне, связан с радиусом кривизны:

$$r_{\text{кр}} = r_{\text{кр}} \cos \theta_c. \quad (3.20)$$

Здесь θ_c — краевой угол смачивания.

Перепад давления ΔP , необходимый для преодоления капиллярного давления, равен:

$$\Delta P = P_K = 2\sigma \cos \theta_c / r_{\text{кр}}. \quad (3.21)$$

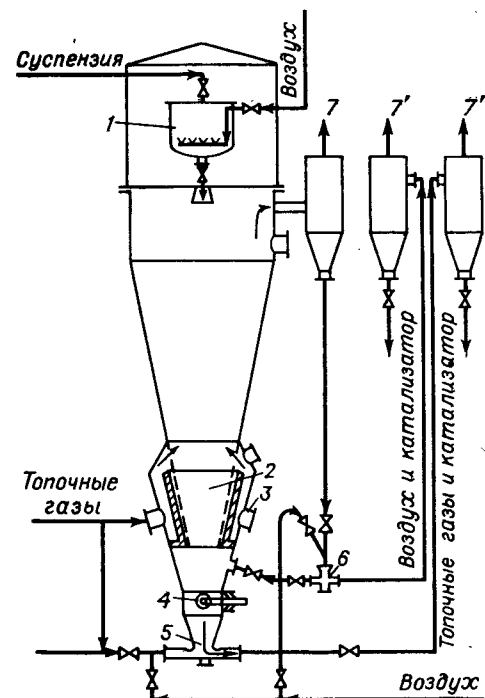
Так как реальные каналы в осадке, как и поры в зерне, не имеют цилиндрической формы и одинаковых размеров по сечению, удобнее выразить их размер через эквивалентный диаметр:

$$d_{\text{экр}} = 4\epsilon/[S_{\text{уд.ос}}(1-\epsilon)]. \quad (3.22)$$

Здесь $S_{\text{уд.ос}}$ — удельная поверхность осадка.

Тогда для сферических частиц осадка или сферических глобул, составляющих зерно:

$$\Delta P = \sigma \cos \theta_c (1-\epsilon) S_{\text{уд.ос}}/\epsilon. \quad (3.23)$$



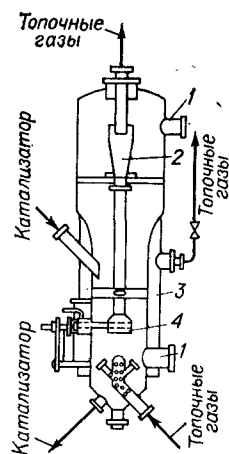


Рис. 3.9. Прокалочная колонна:
1 — люк; 2 — циклон; 3 — кожух; 4 — заслонка

Для несферических частиц осадка:

$$\Delta P = 6\sigma \cos \theta_c (1 - \varepsilon) / (\Phi d \varepsilon). \quad (3.24)$$

Из сырьевой емкости 1 (см. рис. 3.8) суспензия небольшой струей сливается в форсуночный распылитель, в котором она подхватывается с двух сторон воздухом и в виде веера распыляется сверху в сушильную колонну. Температура по всей высоте сушильной колонны распределяется следующим образом: 315—325 °С — вверху; 375—390 °С — в середине; 475—485 °С — внизу. При таком режиме сушки влажность снижается до 8—10 % и менее.

Высушенный катализатор опускается в инжектор 5 и транспортируется топочными газами с температурой 430—450 °С в циклон 7'', из которого ссыпается в бункер прокалочной колонны.

При распылении суспензии неизбежно образуется некоторое количество очень мелких частиц. Для предотвращения их уноса с топочными газами последние перед выбросом в атмосферу поступают в циклон 7. Уловленные легкие частицы катализатора опускаются в инжектор 6 и сжатым воздухом через дополнительный циклон 7' транспортируются в бункер прокалочной колонны.

Прокаливают микросферы в печи кипящего слоя, представляющей собой полый вертикальный цилиндрический аппарат с расширенной верхней частью (рис. 3.9). Нижняя часть печи переходит в конус, где расположен распределитель для входящих снизу горячих топочных газов. Количество топочных газов регулируют таким образом, чтобы достигалось полное взвешивание катализатора, но не было уноса наиболее легких частиц.

Катализатор прокаливают 10 ч при 600—650 °С. Затем постепенно понижают температуру топочных газов на выходе из топки и при 250—300 °С прекращают подачу топлива, но подачу воздуха в топку продолжают. Начинается процесс медленного охлаждения катализатора в прокалочной колонне. Через 4—6 ч температура низа колонны падает до 80—90 °С. При этой температуре катализатор выгружают в металлические бочки.

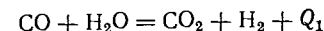
Средняя влажность прокаленного катализатора не превышает 0,8—1,0 %.

После прокаливания катализатор приобретает высокую механическую прочность и термическую стабильность. Кроме того, при температуре прокаливания входящий в состав алюмосиликатного катализатора глинозем Al_2O_3 переходит в каталитически активную форму.

Технология катализаторов крекинга достаточно компактная и не имеет большого объема сточных вод и газовых выбросов.

Производство катализаторов конверсии оксида углерода

Конверсия СО является составной частью процесса производства водорода для синтеза аммиака и гидрирования органических соединений. Паровая конверсия идет по реакции



в присутствии катализаторов, которые готовят на основе оксидов Fe, Cr, Cu, Zn, Al и других металлов [14].

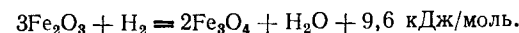
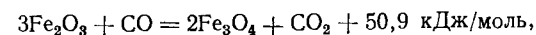
Рассмотрим способы получения и свойства двух отечественных промышленных контактных масс марок среднетемпературного катализатора СТК-1 и низкотемпературного НТК-4.

Катализатор марки СТК-1. Выпускают в виде таблеток размером 5×5 мм.

Катализатор имеет следующие характеристики:

Насыпная плотность, г/см ³	1,2
Удельная площадь поверхности, м ² /г	25—30
Пористость, %	60—65
Преобладающий радиус пор, нм	Примерно 200; 2000
Прочность на раздавливание, МПа	3,5
Константа скорости при 350 °С, см ³ /(г·с)	1,2—1,4
Состав, % (масс.):	
Fe ₂ O ₃	85—93
Cr ₂ O ₃	6,5—10

Активной частью катализатора является магнетит Fe₃O₄. В первоначальный же состав массы входит α-Fe₂O₃ — кристаллический оксид железа ромбоэдрической структуры. Для превращения α-Fe₂O₃ в активный магнетит катализатор восстанавливают смесью, содержащей СО, Н₂, СО₂ и водяной пар. Восстановление обычно производят в цехах — потребителях катализатора. Процесс идет при 500 °С и атмосферном давлении по следующим реакциям:



Условия восстановления должны быть выбраны так, чтобы Fe₂O₃ восстанавливался до Fe₃O₄, но дальнейшего восстановления до металлического железа не происходило. Равновесие между фазами Fe₂O₃ и Fe₃O₄ определяется соотношениями Н₂ : Н₂O и СО : СО₂. Наличие пара в рабочем газе гарантирует, что катализатор не восстановится до железа, а кроме того, ускоряет реакцию СО с водяным паром и уменьшает отношение СО к СО₂ ниже области возможного восстановления катализатора [114].

Предполагают, что оксиды хрома образуют твердые растворы в магнетите шпинельного типа.

Процесс приготовления катализатора включает следующие типовые стадии: 1) приготовление рабочих растворов; 2) осаждение гидроксида; 3) смешение исходных составляющих; 4) сушка; 5) таблетирование.

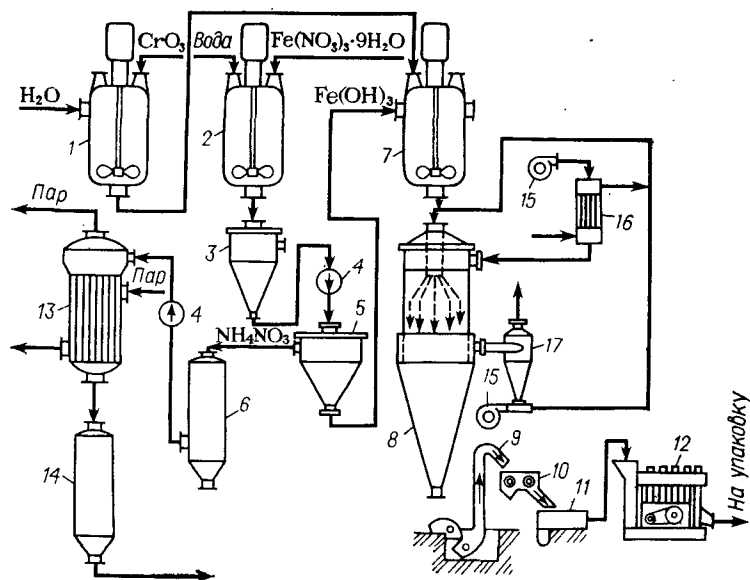


Рис. 3.10. Схема производства катализатора СТК-1:

1, 2 — реакторы с мешалкой; 3 — реактор для осаждения; 4 — насосы; 5 — декантатор; 6, 14 — сборники раствора NH_4NO_3 ; 7 — реактор-смеситель; 8 — распылительная сушилка; 9 — элеватор; 10 — бункер; 11 — смеситель твердых фаз; 12 — таблеточная машина; 13 — выпарной аппарат; 15 — вентилятор; 16 — воздухоподогреватель; 17 — циклон

Технологическая схема представлена на рис. 3.10.

В реакторе 1, предварительно заполненном обессоленным конденсатом, при работающей мешалке и $80\text{--}90^\circ\text{C}$ растворяют CrO_3 . Параллельно в реакторе 2 готовят раствор нитрата железа. Растворение ведут при 60°C и постоянном перемешивании. После растворения $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в реакторе 3 осаждают гидроксид железа из раствора 25 %-й аммиачной водой:



Осаждение ведут при 60°C , тщательном перемешивании и добавлении аммиачной воды небольшими порциями. Полученную суспензию насосом 4 перекачивают в декантатор 5, где она отстаивается в течение 2 ч, и далее осветленную жидкость сливают в сборник 6. Жидкость представляет собой 20 % раствор аммиачной селитры. После слива жидкости сгущенную суспензию дважды декантируют. Осветленную часть жидкости снова переводят в сборник 6, а сгущенная суспензия самотеком поступает в реактор-смеситель 7. Туда же подают раствор из реактора 1.

Суспензию катализаторной массы перемешивают в течение получаса и подают в распылительную сушилку 8. Сушат подогретым воздухом, циркулирующим с помощью вентилятора. Воздух нагревают до 400°C в воздухоподогревателе с помощью топочных газов, образующихся при сжигании природного топлива.

Влажность высушенного продукта не превышает 2 %. Сухую массу элеватором 9 подают через приемный бункер 10 в смеситель 11, где смешивают с графитом. Содержание графита в массе составляет около 1,5 % (масс.). Таблетирование производят в таблеточной машине 12.

Пористость $\varphi_{\text{св}}$ получаемых гранул в значительной степени определяется давлением P прессования:

$$\varphi_{\text{св}} = \varepsilon \exp(-aP). \quad (3.25)$$

Здесь ε — исходная пористость (порозность) гранул или порошка; a — константа, характеризующая способность порошка к уплотнению.

Иногда для придания большей прочности таблеткам порошок предварительно гранулируют со связующим веществом и только после этого направляют в таблеточную машину.

Аммиачная селитра насосом из сборника 6 подается в выпарной аппарат 13. Упаренный до концентрации 50—60 % раствор NH_4NO_3 самотеком стекает в сборник 14.

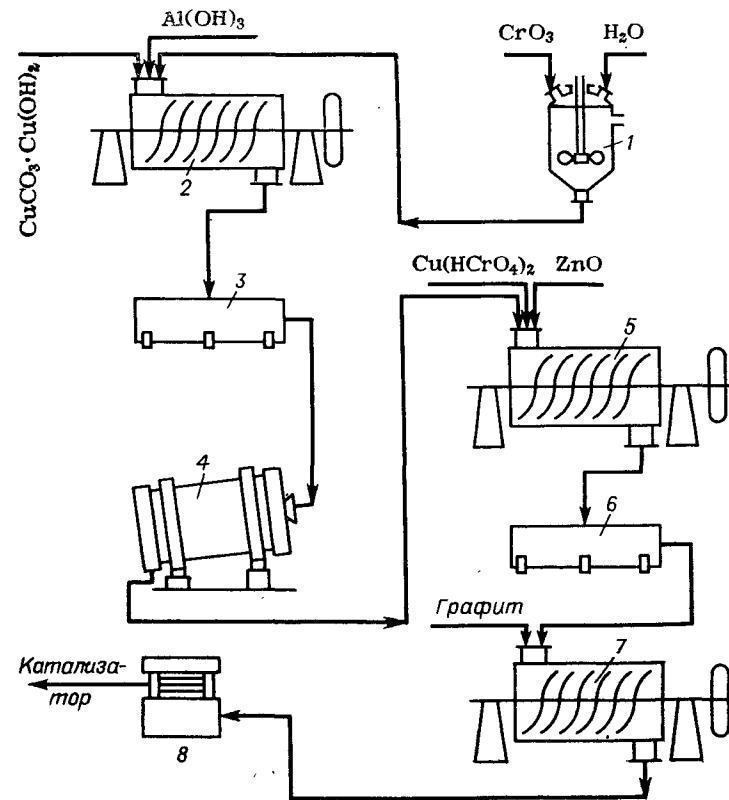


Рис. 3.11. Схема производства катализатора НТК-4:

1 — реактор с мешалкой; 2 — пластификатор; 3, 6 — сушилки; 4 — прокаточная печь; 5, 7 — смесители; 8 — таблеточная машина

Катализатор НТК-4. Катализатор выпускается в виде таблеток размером 5×5 мм [14] состава % (масс.):

CuO	54 ± 3	ZnO	$11 \pm 1,5$
Cr ₂ O ₃	$14 \pm 1,5$	Al ₂ O ₃	$19,6 \pm 2$

Катализатор имеет следующие характеристики:

Насыпная плотность, г/см ³	$1,5 \div 1,6$
Удельная площадь поверхности, м ² /г	$50 \div 60$
Пористость, %	$50 \div 60$
Прочность на раздавливание, МПа	$35 \div 40$

Стадию смешения исходного сырья — гидроксокарбоната меди, гидроксида алюминия и хромовой кислоты — проводят в пластификаторе 2 с паровым обогревом (рис. 3.11). Полученную массу сушат 8—10 ч на ленточной сушилке 3 при 100—120 °С, во вращающейся прокалочной печи 4, обогреваемой топочными газами, при температуре примерно 450 °С в течение 6—8 ч. Прокаленную шихту повторно смешивают со связующей добавкой (бихромат меди с оксидом цинка) в шнековом смесителе 5, подсушивают на ленточной сушилке 6 при 100—110 °С в течение 8—10 ч, смешивают в смесителе 7 с графитом и таблетируют на таблеточной машине 8.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА НОСИТЕЛЯХ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ

Общая характеристика способа

Контактные массы, относящиеся к этой группе, получают нанесением активных компонентов на пористую основу (носитель). Как правило, для данного процесса носитель является малоактивным или даже инертным материалом. Однако имеются контактные массы, в которых носитель вступает во взаимодействие с катализатором, более или менее глубоко воздействуя на его каталитические свойства. Промотирующее действие может быть обусловлено эпитактическим изменением межатомных расстояний в катализаторе или модификацией «валентности» вследствие включения металла в кристаллическое поле. В зависимости от типа реакторных устройств катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков, мелких сфер или порошков.

Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель обладает рядом преимуществ по сравнению с другими: относительной простотой, меньшим количеством вредных отходов и более эффективным использованием активного компонента.

Нанесенные катализаторы делят на два класса: 1) сорбционные — наблюдается взаимодействие между носителем и исходным веществом, адсорбирующимся на поверхности; 2) пропиточные — исходное соединение активного компонента вносят в растворенном состоянии в поры носителя [20].

Обычно пористую основу пропитывают раствором, содержащим не активные компоненты катализатора, а соединения, которые переходят в эти компоненты при соответствующей обработке. Чаще всего применяют соли, анионы которых можно легко удалить в процессе термообработки: нитраты, карбонаты, ацетаты и др. [44]. При синтезе металлических катализаторов сначала получают на носителях их оксиды, которые затем восстанавливают (чаще всего водородом) до металла.

При получении катализатора из нерастворимых солей совмещают пропитку с осаждением, причем наносят сначала один компонент, а затем другой. В этом случае осадок образуется прямо в порах носителя. Часто требуется, чтобы активное вещество не растворялось в ряде жидкостей: воде, углеводородах, спиртах и т. д. Для этого готовят катализатор в виде суспензии, наносят последнюю на подложку, затем подвергают всю систему термической обработке [44].

Пропитка зернистого носителя в общем случае состоит из следующих стадий: 1) эвакуация газа из пор носителя; 2) обработка носителя раствором; 3) удаление избытка раствора; 4) сушка и прокаливание [47].

Вакуумирование носителя производят с целью улучшения однородности пропитки зерен и ускорения процесса. Иногда из тех же соображений перед пропиткой гранулы насыщают газом, легко растворимым в данном пропиточном растворе. Это мотивируется тем, что находящийся в порах воздух сильно тормозит проникновение пропиточного раствора. Однако ввиду сложности проведения операции вакуумирования носителя в промышленных условиях ее чаще всего опускают [47]. Кроме того, следует учитывать, что капиллярное давление при пропитке носителя достигает больших значений. Оно легко вытесняет находящийся в порах воздух. Часть воздуха удаляется из пор вследствие расширения его при нагревании в пропиточной ванне.

Пропитку можно осуществлять периодически и непрерывно. При непрерывной пропитке получают более однородный по составу катализатор. Для этого можно использовать батареи проточных смесителей или пропиточные машины, в которых основным конструктивным узлом является движущаяся бесконечная лента с подвешенными на ней сетчатыми корзинами из нержавеющей стали [47]. Носитель загружают из бункера в корзины. При движении ленты корзины опускаются на некоторое время в емкость с пропитывающим раствором, а затем поднимаются и перемещаются в обратном направлении, давая раствору стечь в емкость. Пропитанный носитель без выгрузки из машины может быть подвергнут дальнейшим операциям.

Пропитка может быть однократной и многократной [17]. Последнюю используют тогда, когда за один раз невозможно нанести требуемое количество солей (в частности, при относительно низкой растворимости солей). После каждой

пропитки соли переводят термообработкой в нерастворимое состояние. Поэтому при многократной пропитке технология значительно усложняется.

При определении числа пропиток надо учитывать, что многие широкопористые носители быстро насыщаются вносимым компонентом и увеличивать число пропиток здесь нецелесообразно. При обработке же тонкопористых носителей каждая пропитка приводит к некоторому увеличению содержания активных компонентов в катализаторе и полное насыщение не наступает длительное время.

Сказанное выше подтверждается данными о результатах пропиток при приготовлении никелевых, хромовых и кобальтовых катализаторов на различных носителях (табл. 3.1) [115].

С другой стороны, следует иметь в виду, что тонкие поры при увеличении числа пропиток могут быть полностью забиты активным компонентом и не будут участвовать в катализе. При использовании пропиточных концентрированных растворов устья пор могут быть забиты солями. Для равномерного покрытия желательно иметь мультипористый носитель с крупными транспортными порами и развитой внутренней поверхностью за счет мелких пор, ответвляющихся от транспортных. В результате активный компонент в каждом конкретном случае наносится до определенного оптимума, который зависит от размера пор.

В реальных пористых носителях существует сложная система пор переменного сечения. В процессе сушки при уменьшении объема раствора в результате испарения капиллярные силы вызывают перемещение жидкости, стремящееся выровнять кривизну всех менисков.

Местами наиболее интенсивного испарения, к которым при сушке перемещается раствор, являются выходящие наружу широкие поры, ограниченные более узкими ходами. В момент, когда концентрация растворенного вещества превысит значение,

отвечающее насыщению $C_{\text{нас}}$, начнется кристаллизация активного компонента на этих местах. Процесс кристаллизации будет продолжаться, пока внутри зерна не останутся только разьединенные объемы тонких тупиковых пор. Далее, до полного испарения растворителя, кристаллизация активного компонента будет осуществляться без переноса раствора; активная составляющая при этом сравнительно равномерно выделяется во всем объеме зерна катализатора. Критический объем жидкости $v_{\text{ж}}$, ниже которого она находится только в несоединенных между собой местах контакта, равен нижней границе области гистерезиса на адсорбционно-десорбционных кривых и легко может быть определен экспериментально.

Количество активного компонента, выделяющегося во второй стадии кристаллизации в объеме зерна:

$$G = v_{\text{ж}} C_{\text{нас}} / (v_{\text{общ}} C_0). \quad (3.26)$$

Здесь $v_{\text{общ}}$ — общий объем пор; C_0 — начальная концентрация активного компонента.

При $v_{\text{ж}} \leq v_{\text{общ}} C_0 / C_{\text{нас}}$ все количество активного компонента приблизительно равномерно распределяется в объеме зерна. Если это количество недостаточно, пропитку повторяют, предварительно переведя осажденный компонент в нерастворимое соединение.

При сильной адсорбции наносимого компонента скорость адсорбции, как правило, значительно превышает скорость диффузии.

Равномерного распределения активного компонента по зерну достигают, регулируя адсорбционный объем носителя. С этой целью либо вводят в носитель вещества, изменяющие его адсорбционный объем, либо в пропиточный раствор добавляют соединения, конкурирующие в процессе адсорбции с активным компонентом.

Анализ механизма десорбции растворителя и отложения активной составляющей на поверхности носителя показал, что при удалении объема $v_{\text{ж}}$ жидкости концентрация C компонента определяется из соотношения:

$$C(v_{\text{общ}} - v_{\text{ж}}) = C_0 v_{\text{общ}}. \quad (3.27)$$

Если осаждение компонента начинается при концентрации C_n , то

$$v_{\text{ост}} = C_0 v_{\text{общ}} / C_{\text{нас}}, \quad (3.28)$$

где

$$v_{\text{ост}} = v_{\text{общ}} - v_{\text{ж}}. \quad (3.29)$$

Время τ пропитки в ряде случаев можно рассчитывать, используя уравнение Эйнштейна:

$$\tau = l_{\text{ср}}^2 / (2D_3). \quad (3.30)$$

Здесь $l_{\text{ср}}$ — средняя длина пути диффундирующего компонента в поре, которую условно принимают равной радиусу зерна.

Т а б л и ц а 3.1

Влияние числа пропиток
на содержание активных компонентов в катализаторе
(в пересчете на металл)

Носитель	Активный компонент	Содержание активного компонента [% (масс.)] при числе пропиток				Коэффициент обогащения при числе пропиток		
		1	2	3	4	2	3	4
Алунд	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	—	6,7	9,6	12,2	—	1,43	1,27
Алюмогель	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	13,0	23,0	32,0	—	1,77	1,39	—
Кизельгур	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	10,0	18,0	24,0	28,0	1,80	1,33	1,17
ванный								
Муллит	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	2,4	4,8	6,8	8,5	2,00	1,42	1,47

Катализаторы, предназначенные для работы в диффузионной и кинетической областях, должны обладать различными равномерностью и глубиной пропитки. Для катализаторов, работающих во внешедиффузионной области, вероятно, более приемлем метод пропитки рассчитанным количеством раствора.

Время τ пропитки слоя пористого тела толщиной l_T можно выразить формулой [116, 117]:

$$\tau = A \cdot 2l_T^2 \mu_{ж} / (r_0 \sigma \cos \theta_c). \quad (3.31)$$

Здесь A — коэффициент, зависящий от различных параметров; $\mu_{ж}$ — вязкость пропитываемого раствора; r_0 — эквивалентный радиус пор.

Естественно, что указанное уравнение может быть использовано в том случае, если имеются экспериментальные данные изменения A в зависимости от условий.

Жидкость в микрокапиллярах обладает аномальными свойствами. Так, с уменьшением радиуса капилляров пористого тела, например силикагеля, вязкость водных растворов резко возрастает. Эффективный коэффициент диффузии D_0 веществ в глобулярных структурах (например, силикагелях, алюмогелях, алюмосиликатах) можно вычислить по уравнению [117]:

$$D_0 = D \frac{\mu_{ж}/\mu_{к}}{[1 + 0,274 (1 - \varphi_{св})]^2 (1 + 2,4 r_m / r_{ср})}. \quad (3.32)$$

Здесь $\mu_{к}$ — вязкость раствора в капиллярах пористого тела; r_m — радиус молекул исследуемого вещества с учетом их ассоциации или сольватации в растворе; $r_{ср}$ — средний радиус капилляра (поры) носителя.

Величина $\mu_{ж}/\mu_{к}$ определяется радиусом капилляров данного пористого материала и практически не зависит от природы диффундирующего вещества. Так, при уменьшении радиуса капилляра с 10 до 1 нм вязкость воды возрастает в 17 раз. Скорость диффузии пропорциональна концентрации диффундирующего компонента и площади диффузии.

Для расчета скорости диффузии вещества в растворе можно использовать уравнение Фика [см. уравнение (1.8)].

Важным свойством нанесенных катализаторов является неравномерность распределения активного компонента по объему гранулы. По характеру распределения активного компонента катализаторы делят на четыре основных типа (см. стр. 56).

Суммарное количество G активных компонентов в катализаторе определяется условиями пропитки:

$$G = f(\tau, C_p, t, d_0, S_{уд}, r_{ср}, D_0, \mu_{ж}, \mu, \sigma, \theta_c, \Phi, \beta_{кр}). \quad (3.33)$$

Количество нанесенного каталитически активного вещества увеличивается во времени до насыщения носителя. Скорость нанесения (пропитки) $\frac{dG}{dt}$ повышается с возрастанием концентрации C_p наносимых компонентов в растворе до некоторого предела,

так как одновременно с C_p будет увеличиваться и вязкость раствора, отрицательно влияющая на скорость пропитки. Кроме того, при повышении C_p до насыщения раствора может происходить закупорка устьев пор, особенно в тонкопористых носителях. Рост температуры t сказывается положительно вследствие одновременного увеличения D_0 и понижения $\mu_{ж}$. Однако при этом может уменьшаться количество вещества, соответствующее насыщению носителя. Таким образом, с возрастанием температуры количество G нанесенного вещества за малый промежуток времени может увеличиться до некоторого предела, а при продолжительном насыщении зависимость $G = f(t)$ должна проходить через максимум.

При увеличении удельной площади поверхности $S_{уд}$ содержание активных компонентов, естественно, будет повышаться. Однако следует иметь в виду, что в носителях глобулярной структуры удельная поверхность возрастает с понижением среднего размера пор $r_{ср}$, а скорость пропитки понижается с увеличением удельной поверхности вследствие одновременного уменьшения размера пор.

При данном эквивалентном радиусе r_0 пор скорость пропитки сильно зависит от фактора формы поры Φ . Если Φ выражать как отношение периметра поры к среднему эквивалентному радиусу, то следует учесть, что с увеличением Φ всегда понижается скорость пропитки, а следовательно, и G за данное время τ , недостаточное для полного насыщения внутренней поверхности зерна. При всех условиях скорость пропитки замедляется с увеличением диаметра зерна d_0 и соответственно необходимой глубины l проникновения раствора в зерно, которая при данной кривизне пропорциональна радиусу зерна r_0 (или d_0).

Естественно, что скорость пропитки снижается с увеличением коэффициента кривизны пор $\beta_{кр}$, которая при глобулярном строении носителя возрастает по мере уменьшения глобул (а следовательно, и r), а также сильно зависит от способа упаковки глобул (см. гл. 2). Скорость пропитки, а следовательно, и G повышаются с уменьшением объемного отношения $T : Ж = U$, особенно при достаточно эффективном перемешивании.

Если на стадии пропитки после установления равновесия единица массы носителя содержит g активного компонента, то:

$$g = a + C^* v_{\Sigma}. \quad (3.34)$$

Здесь a — значение адсорбции единиц массы носителя; C^* — равновесная концентрация соединения активного компонента в растворе; v_{Σ} — суммарный объем пор носителя [118].

Влияние пористости, кратко изложенное выше, осложняется тем, что в природных и синтетических носителях существуют тупиковые поры, причем их объем сопоставим с общим объемом пор. То же можно сказать и о поверхности носителей. Возможны случаи, когда носители, имеющие сквозные поры, ведут себя по-

добно телам с тупиковыми порами. При полном погружении носителя в раствор пропитку будет тормозить сопротивление, которое оказывает перемещению фронта пропитки защемленный в тупиковых порах воздух [119]. Частично такое же сопротивление оказывает и воздух, находящийся в сквозных капиллярах.

Скорость капиллярной пропитки определяется движущим давлением $P_{дв}$, под действием которого жидкость перемещается в капилляре [120]. В сквозном капилляре

$$P_{дв} = P_k - \rho_{ж} g l \sin \beta_{кр}. \quad (3.35)$$

Здесь P_k — силы капиллярного сжатия; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости; l — глубина пропитки; β — кривизна поры.

Для тупиковых пор справедлива зависимость:

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{r_{ср}^2}{8\mu_{ж}l} \left(P_k + P_0 - P_0 \frac{l_p}{l_p - l} - \rho_{ж} g l \sin \beta_{кр} \right). \quad (3.36)$$

Здесь $\frac{dl}{d\tau}$ — средняя линейная скорость пропитки; P_0 — начальное давление газа в поре; l_p — длина поры.

Одним из применяющихся способов интенсификации капиллярной пропитки является упомянутое выше предварительное обезгаживание носителя. Однако эта мера эффективна лишь при наличии тупиковых пор или носителей со сквозными порами, полностью погруженных в процессе пропитки в раствор. Скорость пропитки возрастает вследствие снижения давления защемленного воздуха и равна:

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{r_{ср}^2}{8\mu_{ж}l} \left(P_k + P_0 - P_{вак} \frac{l_p}{l_p - l} - \rho_{ж} g l \sin \beta_{кр} \right). \quad (3.37)$$

Здесь $P_{вак}$ — остаточное давление в носителе.

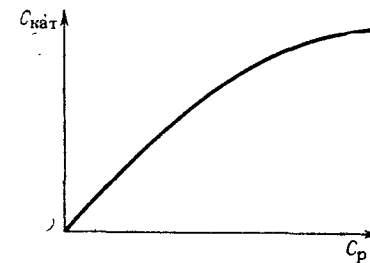
Доля защемленного воздуха зависит от пористой структуры носителя, формы его зерна и свойств жидкости. Большое количество воздуха защемляется при погружении в жидкость с высокой вязкостью. Пузырьки воздуха выходят через крупные трещины или поры носителя, где капиллярное давление значительно меньше среднего капиллярного давления.

В значительной степени свойства контактных масс, получаемых методом пропитки, определяются степенью дисперсности активного вещества на поверхности носителя. Дисперсность активной составляющей зависит от способа нанесения ее на подложку, концентрации пропиточного раствора и рабочей температуры (а. с. СССР, 929211, 910181).

Известно несколько методов пропитки, которые применяют в зависимости от соотношения параметров в уравнении (3.33).

Окунание [47, 97, 121]. Носитель погружают в пропиточный раствор и выдерживают некоторое время при определенной температуре и перемешивании. При этом некоторые компоненты избирательно адсорбируются на носителе. Для получения требуе-

Рис. 3.12. Зависимость концентрации соли в носителе (или катализаторе) $C_{кат}$ от концентрации пропиточного раствора C_p



мого соотношения активных компонентов в катализаторе нужно готовить пропиточный раствор определенной концентрации.

Зависимость содержания соли в носителе от концентрации ее в растворе представлена на рис. 3.12. По мере увеличения концентрации поглощаемого вещества в растворе степень адсорбции его пористым материалом стремится к определенному пределу, отвечающему насыщению носителя поглощаемым веществом. Соотношение компонентов на носителе определяется скоростью насыщения, которая зависит от коэффициента диффузии компонентов, вязкости раствора, температуры пропитки, размеров зерен носителя, его пор и удельной площади поверхности. Для разбавленных пропиточных растворов изотерма адсорбции близка к прямой, т. е. адсорбция из таких растворов происходит почти пропорционально концентрации.

При совместной адсорбции электролитов с одноименными ионами на пористом носителе возможны три случая: 1) отсутствие влияния одного вещества на адсорбцию другого; 2) общий случай — более или менее равномерное распределение поглощения между компонентами смеси, причем оба вещества из смеси поглощаются одновременно, но в меньшей степени, чем из отдельных растворов; 3) усиливающее действие одного вещества на поглощение другого (обычно вещество, усиливающее поглощение другого, само адсорбируется меньше, чем при его одиночной адсорбции).

При совместной адсорбции электролитов с разноименными ионами пористая основа поглощает то вещество, которое более всего соответствует силовому полю поглотителя и потому наиболее устойчиво в твердой фазе.

Рассмотренным методом получают достаточно однородные по составу катализаторы. Однако имеются большие потери активных компонентов в растворе, остающемся после пропитки. Утилизировать отработанный пропиточный раствор не всегда возможно из-за наличия в нем вредных примесей (например, кремниевой кислоты при использовании в качестве носителя силикатов и алюмосиликатов).

Опрыскивание [101, 122]. Носитель опрыскивают раствором активных солей. При этом нет потерь пропиточного раствора, что особенно важно при изготовлении дорогостоящих катализаторов. Опрыскивание обычно производят при перемешивании носителя во вращающемся барабане с обогревом или в кипящем слое. Это позволяет в том же аппарате и сушить материал. Метод

экономичен, безотходен, но при его использовании трудно получить однородный продукт.

Пропитка с упариванием раствора [47, 101]. Применяют при получении сравнительно небольших количеств катализатора. При этом используют небольшой избыток раствора, который затем упаривают. Метод безотходен. По мере упаривания растет концентрация солей в растворе, соли отлагаются в тонком поверхностном слое носителя, что снижает общую активность катализатора, а в некоторых случаях и его механическую прочность.

Пропитка расплавом солей. Применяют в тех случаях, когда отсутствуют растворители, позволяющие проводить пропитку из растворов [17, 47]. Носитель погружают в расплав солей, содержащий активные компоненты в заданном соотношении, перемешивают, извлекают из аппарата и подвергают термической обработке.

Характеристика и способы производства важнейших носителей

Катализаторы могут быть изготовлены как на носителях с малой удельной площадью поверхности (диатомит, пемза, асбест), так и с высокоразвитой поверхностью (γ - Al_2O_3 , MgO , силикагель, глины, алюмосиликаты) [123].

Рассмотрим некоторые наиболее часто используемые в промышленности носители.

Пемза [44, 124]. Природный материал, пористая разновидность вулканического стекла. Представляет собой смесь силикатов натрия, калия, кальция, алюминия, магния, железа и имеет следующий состав, % (масс.):

SiO_2	60—70	CaO	2—3
Al_2O_3	15—20	Fe_2O_3	1—3
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	3—4		

Пористость 60 %, удельная площадь поверхности 10 м²/г.

Перед использованием из пемзы кислотами удаляют примеси железа и алюминия. Пемза (крупные частицы размером 2—8 мм) является непрочным, легким носителем.

Асбест — группа минералов, имеющих волокнистое строение [123, 124]. По химическому составу асбестовые минералы представляют собой различные водные силикаты магния, железа, кальция и натрия.

Малогидратированный (голубой) асбест обладает высокой жаропрочностью, легко подвергается обработке, устойчив к химическим воздействиям, имеет развитую поверхность (до 150 м²/г). Перед пропиткой его очищают от нежелательных примесей растворами кислот. Асбест применяют сравнительно редко в качестве носителя тонкодисперсных металлов.

Диатомит (кизельгур, инфузорная земля) — горная порода, состоящая преимущественно из панцирей диатомовых водорослей

[125], что обеспечивает носителю большую пористость и легкость. Состав, % (масс.):

SiO_2	70—90
Fe_2O_3	2—10
$\text{CaO} + \text{MgO}$	4

Пористость 50—80 %, удельная площадь поверхности 10—50 м²/г.

Диатомит механически не прочен, используется в виде крупных зерен.

Металлокерамика [126] — спрессованные микросферические шарики металла с высокой теплопроводностью. Регулируемая пористая структура зависит от размера исходных микрошариков и давления прессования. Пористость ее — до 40 %, поверхность невелика. Основной недостаток — трудно наносить на нее активные соединения. Однако ввиду большой прочности металлокерамика может быть использована для катализаторов кипящего слоя.

Активный уголь (АУ) [127]. Применение АУ в различных отраслях промышленности в качестве сорбентов, катализаторов, носителей обусловлено их высокой пористостью (около 60—70 %), значительной электрической проводимостью и химической природой поверхности. Технический АУ содержит в зависимости от исходного сырья и условий приготовления 88—98 % углерода.

Активные угли, выпускаемые промышленностью, в зависимости от областей их применения делят на три основные группы: 1) осветляющие; 2) рекуперационные; 3) угли газового типа. Наибольшее применение в качестве катализаторов и носителей нашли угли третьей группы. Ниже приведены основные марки и характеристики этих углей (табл. 3.2).

В общем случае угли обладают мультидисперсной пористой структурой, имеющиеся в ней разновидности пор образуют единую древовидную систему [128]. Их готовят из различного вида органического сырья: твердого топлива различной степени метаморфизма (торф, антрацит, бурый и каменный уголь), древесины,

Т а б л и ц а 3.2

Параметры пористой структуры активных углей газового типа

Марка угля	Плотность, г/см ³	Удельный объем пор, см ³ /г				Удельная площадь поверхности переходных пор, м ² /г
		общий	микропор	переходных пор	макропор	
АГ-2	0,60	0,60	0,30	0,05	0,25	33
СКТ	0,42	0,98	0,51	0,20	0,27	108
СКТ-2Б	0,49	0,75	0,45	0,09	0,21	60
КАД-иодный	0,38	1,00	0,34	0,15	0,51	110
БАУ	0,26	1,50	0,23	0,08	1,19	57

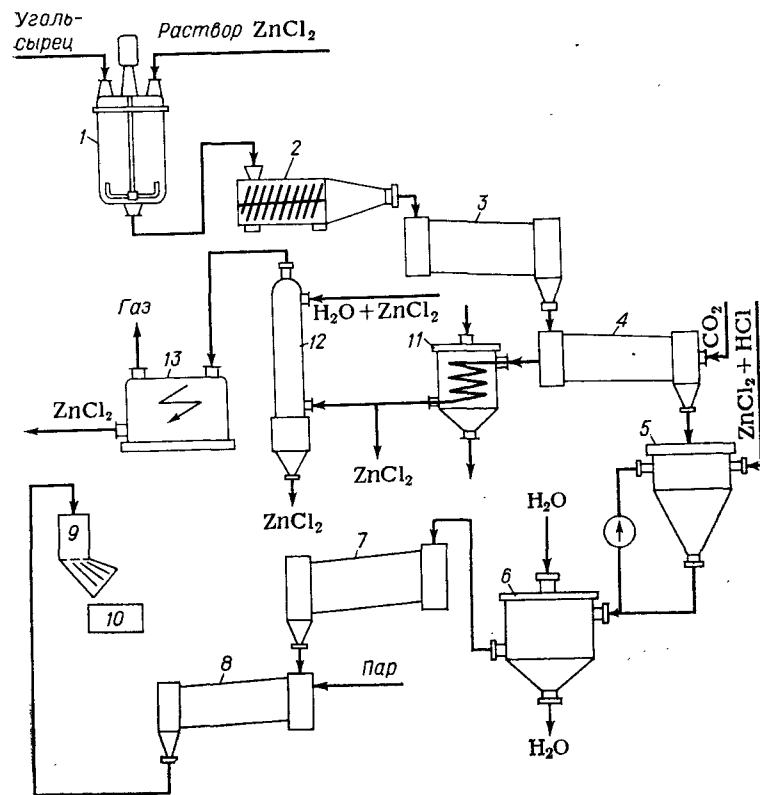


Рис. 3.13. Схема производства АУ хлорцинковой активации:

1 — смеситель твердой и жидкой фаз; 2 — формовочная машина; 3, 7 — сушильные печи; 4, 8 — печи для активации; 5 — экстрактор; 6 — промывочный чан; 9 — классификатор; 10 — тара; 11 — конденсатор; 12 — абсорбционная колонна; 13 — электрофильтр

отходов кожевенной промышленности, скорлупы орехов, костей и др.

Вначале получают уголь-сырец термообработкой сырья без доступа воздуха. Далее уголь-сырец активируют водяным паром, диоксидом углерода и некоторыми другими соединениями (карбонатами, сульфатами, хлоридом цинка). Активацию диоксидом углерода ведут при температурах около 900 °С. При этом часть углерода выгорает: $C + CO_2 = 2CO$. Долю угля, выгоревшего при активации, называют «степенью обгара». Наиболее часто в качестве носителя активной составляющей используют гранулированный уголь хлорцинковой активации, получающийся по следующей схеме (рис. 3.13) [127]. Раствор $ZnCl_2$ плотностью 1,8 г/см³ и пылевидный уголь-сырец перемешивают в течение 3 ч при 90 °С в смесителе 1, следя, чтобы отношение массы безводного активатора к массе сухого исходного углеродистого материала (коэффициент пропитки) лежало в пределах 1,0÷1,4.

Пластичную пасту после охлаждения формуют методом экструзии в формовочной машине 2. Полученные цилиндрические гранулы (размер которых может колебаться от 2 до 6 мм) сушат при 180 °С во вращающейся печи 3. Далее уголь активируют во вращающейся печи 4 при 600—700 °С в противотоке с бескислородным газом. Отходящие газы содержат пары и аэрозоль $ZnCl_2$, которые частично рекуперируют после охлаждения газа. Доля увлекаемого с газами хлорида цинка составляет 30—60 % от исходного количества. Для увеличения степени улавливания соли после конденсатора 11 устанавливают абсорбционные колонны 12, орошаемые разбавленным раствором $ZnCl_2$, и электрофильтры 13.

Насыщенный хлоридом цинка уголь поступает в вертикальный экстрактор 5, через который циркулирует разбавленный раствор $ZnCl_2$, подкисленный HCl . В нижней части аппарата остаток соли вымывают горячей соляной кислотой. Рекуперированный $ZnCl_2$ возвращают в процесс. Экстракция продолжается несколько часов, далее уголь промывают водой в аппарате 6 до требуемой кислотности промывных вод. Отмытые гранулы сушат во вращающейся печи 7 и подвергают дополнительной активации водяным паром в печи 8. В процессе активации из угля удаляются остатки соляной кислоты. Продукт рассеивают по фракциям на классификаторе 9 и загружают в тару 10.

Силикагель [129] — аморфный оксид кремния, характеризуется высокой устойчивостью структуры, возможностью в широких пределах регулировать пористую структуру, негорючестью. Наибольшее применение как носители получили: силикагель и высокодисперсные порошки — аэросилы или белая сажа.

По химической природе это слабые кислоты. Гель построен из тетраэдров (SiO_4), образующих непрерывную трехмерную сетку, в которой каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, каждый атом кислорода — с двумя атомами кремния [129].

Превращения геля протекают по механизму поликонденсации: $nSi(OH)_4 - Si_nO_{2n-m} + (2n-m)H_2O$. Поликонденсация приводит к образованию частиц коллоидных размеров (2—20 нм) сферической формы. При высушивании гидрогель сохраняет структурную сетку из связанных между собою сферических частиц. С увеличением числа частиц и возникновением прочных связей между ними образуется жесткий кремнекислородный каркас. Поры представляют промежутки между частицами, размер пор и их объем определяется размером частиц и плотностью их упаковки [127].

Формирование структуры силикагеля идет по такой схеме. Первичные частицы золя размером примерно 4 нм защищены ионно-солевой оболочкой, препятствующей их слиянию в более крупные агрегаты. Для образования концентрированного и стабильного золя достаточно наличия одного-четырех ионов натрия на 10 нм³ первичных частиц. В таком золе происходит только перекомденсация, приводящая к выравниванию размеров глобул за счет исчезновения более мелких. Защитное действие ионно-

сольватной оболочки продолжается до конечной стадии сушки геля.

В процессе сушки под действием капиллярных сил идет принудительное сближение глобул. Соприкосновение глобул приводит к образованию мест с мениском отрицательной кривизны и резко пониженной растворимостью кремниевой кислоты. Идет перемещение кремниевой кислоты с более выпуклых частей поверхности глобул под действием оставшейся воды, ионов натрия и повышенной температуры. Варьируя воздействие этих факторов, можно изменить размер частиц, образующих структуру конечного геля, а следовательно, и его поверхность.

Таким образом, ионы натрия оказывают двойственное влияние на поверхность силикагеля: сначала натрий повышает защитное действие гидратной оболочки и предотвращает слияние первичных глобул, в условиях же сушки после разрушения гидратных оболочек — повышает растворимость кремниевой кислоты и ускоряет рост размеров глобул в результате их слияния.

Адсорбционные и химические свойства силикагеля в значительной степени определяются группами $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. Группы OH^- занимают в основном вершины тетраэдров, выходящие на поверхность скелета силикагеля.

Силикагель получают взаимодействием щелочного силиката с кислотами и кислыми солями, гидролизом четыреххлористого кремния и другими методами [130]. На рис. 3.14 представлены принципиальные варианты получения силикагеля.

Согласно 1-у варианту полученный при взаимодействии исходных составляющих золь кремниевой кислоты коагулирует, образуя студень, т. е. во всем объеме геля застывает вся жидкость исходных растворов. Это дает возможность осуществить формовку крупных сферических гранул, совмещая ее с коагуляцией путем дробления струи золь на крупные капли. Такой метод не требует сложного оборудования для формовки, промывки и старения.

Во 2-м варианте в качестве коагулятора используют не только кислоту, но и соли сильной кислоты и слабого основания или другие коагуляторы. Это приводит к увеличению скорости коагуляции, выпадению кремниевой кислоты в виде рыхлого аморфного осадка, образующего подвижную суспензию, легко разделяемую фильтрованием. После сушки получают ксерогель в виде порошка или рыхлых непрочных кусочков. Для получения гранул требуются пластификация и формовка.

На пористую структуру силикагелей влияют:

1) pH при получении и промывке гидрогеля. Увеличением pH от 2 до 8 изменяют удельную площадь поверхности геля от 800 до 350 $\text{м}^2/\text{г}$ при одновременном изменении объема пор от 0,3 до 0,8 $\text{см}^3/\text{г}$;

2) изменение глубины старения геля, полученного в нейтральной среде, при помощи стабилизирующих агентов;

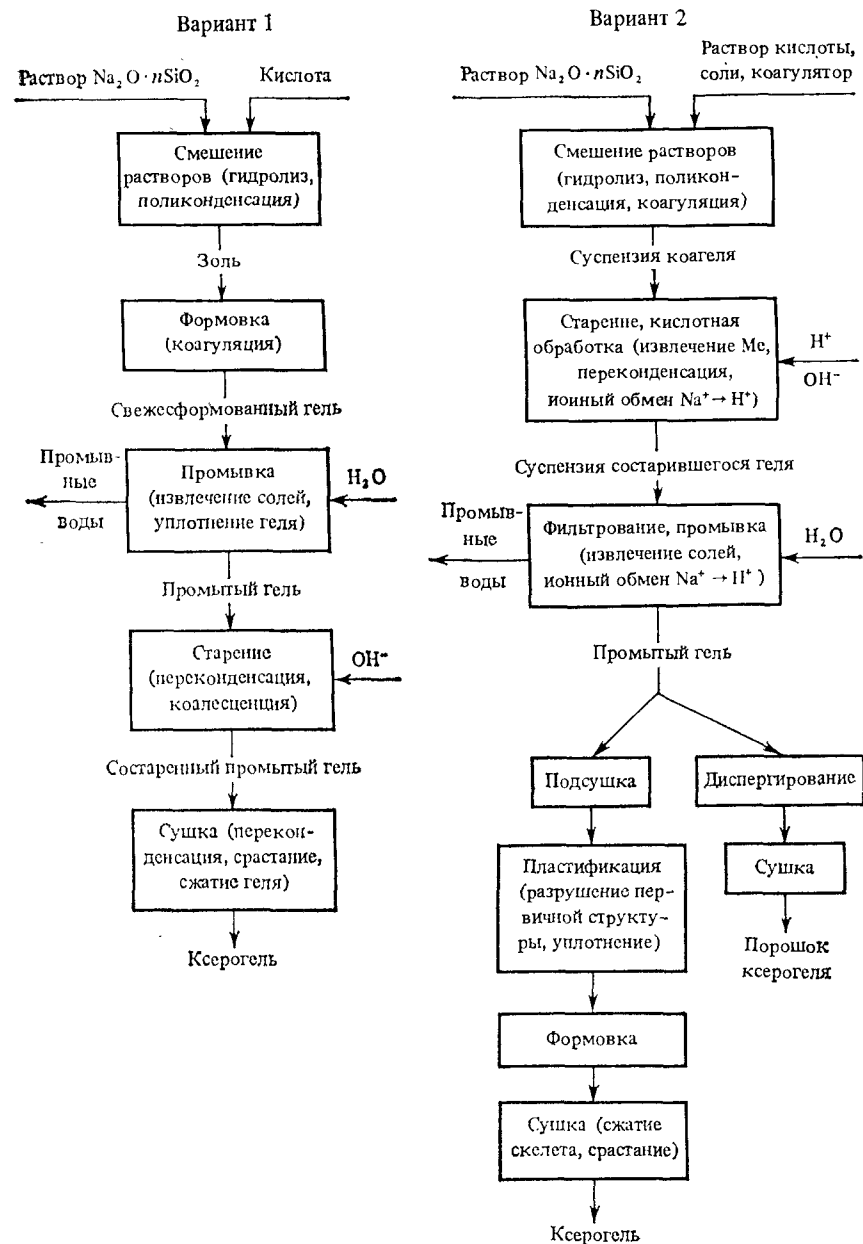


Рис. 3.14. Принципиальные варианты получения силикагеля

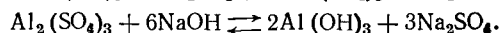
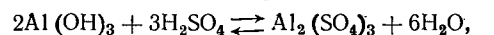
3) пропитка гидрогеля перед сушкой минеральными кислотами;
4) замена интермицеллярной воды органическими жидкостями;
5) гидротермальная обработка гидрогеля кремниевой кислоты в автоклаве при разных температурах;

6) прокалка ксерогеля при высоких температурах в присутствии водяных паров или минерализаторов [129].

Оксиды алюминия [131]. α - Al_2O_3 — корунд, наиболее устойчивая форма оксида алюминия, содержащая примерно 99 % Al_2O_3 и небольшое количество примесей оксидов титана и кремния. α - Al_2O_3 получают обжигом гидроксида алюминия при температурах до 1200 °С. При нагревании вплоть до температуры плавления (свыше 2000 °С) он не подвергается никаким превращениям. Корунд — механически прочный теплопроводный носитель, стойкий к воздействию кислот и щелочей. Пористость его колеблется от 5 до 25 %; удельная площадь поверхности невелика (около 1 м²/г).

Активный оксид алюминия (γ - Al_2O_3) нашел широкое применение в таких процессах нефтепереработки, как риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг, где используют катализаторы, содержащие до 80—99 % γ - Al_2O_3 [2]. Его получают прокаливанием гидроксида алюминия в тригидратной (гиббсита, байерита, нордстрандита) или в моногидратной (диаспора, окристаллизованного бемита и псевдобемита) форме. Поверхность, объем и размер пор получающегося оксида зависят от кристаллической модификации исходного гидроксида, остаточного содержания в нем воды, наличия оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также от условий термической обработки.

По прочности γ - Al_2O_3 уступает корунду, но является более пористым материалом: объем пор составляет 50—70 %, удельная площадь поверхности — 120—150 м²/г. Все технологические схемы производства γ - Al_2O_3 основаны на получении $\text{Al}(\text{OH})_3$ переосаждением глинозема. Сущность процесса переосаждения заключается в растворении глинозема в кислоте (H_2SO_4 или HNO_3) или щелочи с последующим гидролизом при нейтрализации соответственно основанием или кислотой. Так, процесс переосаждения через среднюю соль идет по реакциям:



Выпадающий осадок имеет псевдобемитную структуру. Процесс переосаждения связан с большими затратами кислот или оснований (2—4 т на 1 т оксида алюминия), которые практически невозможно регенерировать. Осадок отфильтровывают и промывают. Формовка влажной пасты приводит к получению малопрочных гранул. Поэтому пасту предварительно высушивают, измельчают и таблетруют.

При щелочном способе приготовления γ - Al_2O_3 иногда получают две его модификации раздельным осаждением при разных температурах: «холодное» осаждение при 20—25 °С, «горячее» —

при температурах до 100 °С. Далее эти модификации смешивают. Осаждение проводят при $\text{pH} = 9,3 \div 9,5$. При этом образуются хорошо отмывающиеся и отфильтровывающиеся осадки, обеспечивающие получение таблеток высокой механической прочности с насыпной плотностью 0,5—0,65 г/см³.

Разработана технология γ - Al_2O_3 в виде гранул сфероидальной формы [127]. В этом случае отмытый от примесей осадок псевдобемита пластифицируют азотной или соляной кислотой, взятой в количестве 0,15—0,2 моль на 1 моль Al_2O_3 . Суть пластификации заключается в разрыве жестких полимерных нитей трехмерной структуры псевдобемита на короткие участки, свободно перемещающиеся друг относительно друга. Введение кислоты приводит к замещению гидроксильных групп, ответственных за ориентацию и сочленение звеньев полимерной цепи.

Образуется однородная пластичная и подвижная суспензия, которую подают на формующую головку с фильерами, выполненную из оргстекла. Пройдя через фильеры, суспензия свободно падает в колонну, верхняя часть которой заполнена керосином. Образовавшиеся шарики собираются в нижней части колонны, заполненной аммиаком, где происходит нейтрализация основной соли алюминия и закрепление полимерной структуры [132]. В грануле остается некоторое количество хлорида алюминия (примерно 0,2 моль на 1 моль Al_2O_3), который удаляется в процессе прокаливания.

Сфероидальный γ - Al_2O_3 содержит в качестве примесей, % (масс.): Na_2O — 0,1—0,6; SiO_2 — 0,1—1,0; Fe_2O_3 — 0,1—1,0. Средний диаметр гранул составляет 3—4 мм, насыпная плотность — 0,6—0,9 г/см³, общая пористость — 0,4—0,7 см³/г, преобладающий радиус пор — 3—4 нм.

Пористый корунд. Полиморфное превращение γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 осуществляется обычно при температуре более 1100 °С по схеме: γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 [133] — и сопровождается ростом размеров первичных частиц с 3—9 нм для γ - Al_2O_3 до примерно 70 нм для α - Al_2O_3 . Применяя минерализаторы, сдвигают процесс формирования α - Al_2O_3 в область более низких температур. Минерализаторами могут быть оксиды хрома, молибдена, железа, азотная и плавиковая кислоты.

Изменение фазового состава, удельной площади поверхности, пористой структуры и прочности оксида алюминия определяется совокупным влиянием температуры, продолжительности прокаливания и дозы минерализатора [134]. В присутствии минерализатора полиморфное превращение в α - Al_2O_3 осуществляется при 800—900 °С и происходит скачком, минуя стадию образования θ - Al_2O_3 . Особенный интерес в качестве минерализующей добавки при получении пористого корунда представляет фтороводород, который может быть использован в этом процессе многократно, являясь своеобразным катализатором.

Пористый корунд получают по следующей схеме [134]. В верхнюю часть двухзонной печи загружают исходный гранулированный

ный активный оксид алюминия и порошок фторида аммония, который используют в качестве минерализатора. Распределение температур в печи таково, что при прохождении через нее сверху вниз гранулы постепенно нагреваются от 20 до 1000 °С в первой зоне и от 1000 до 1400 °С — во второй. Время термообработки регулируется выгрузкой продукта из печи. По мере продвижения продукта в печи идут следующие процессы:

1. Разложение фторида аммония: $\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HF}$.
2. Хемосорбция HF на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах около 700 °С.
3. Поллиморфное превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с одновременной десорбцией HF с поверхности полученного продукта (700—1000 °С).
4. Упрочнение пористого корунда (1000—1400 °С).

В условиях синтеза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в пористый корунд с сохранением суммарного объема пор. Полученный носитель $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет следующие характеристики:

Размер сферических гранул, мм . . .	2×3
Насыпная плотность, г/см ³	0,75
Удельная площадь поверхности, м ² /г . . .	10
Суммарный удельный объем пор, см ³ /г . . .	Примерно 0,55
Преобладающий размер пор, нм	1000
Прочность на раздавливание, МПа	Около 6

Примеры производства отдельных контактных масс

Катализаторы конверсии углеводородов с водяным паром. Для паровой, пароуглекислотной, паровоздушной конверсии газообразных углеводородов с целью получения технического водорода и различных технологических газов отечественной промышленностью освоен выпуск катализаторов марок ГИАП (ГИАП-3 низкотемпературный, ГИАП-3 высокотемпературный, ГИАП-4, ГИАП-5 и др.), состоящих в основном из оксидов никеля и алюминия [14, 122].

Важным фактором, влияющим на активность катализатора, является подбор носителя, обеспечивающего большую механическую прочность и высокоразвитую каталитическую поверхность. Наибольшее применение в качестве носителя нашли оксиды алюминия и магния, портландцемент, шамот, природные глины [135].

Лучшими промоторами никелевого катализатора, нанесенного на Al_2O_3 , являются MgO , Cr_2O_3 , ThO_2 . Содержание никеля в различных катализаторах колеблется от 4 до 20 % (масс.) [14]. Катализатор ГИАП-3 предназначен для получения водорода из природного газа. Он имеет следующие характеристики:

Состав, % (масс.):	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	93
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,8
NiO	5,1

Плотность, г/см ³ :	
насыпная	Примерно 1,0
кажущаяся	» 2,0
истинная	» 3,1
Объем пор, %	» 35
Удельная площадь поверхности, м ² /г . . .	» 5
Прочность на раздавливание, МПа	Не менее 4,5

Катализатор выпускают в виде гранул цилиндрической формы (14×14 мм) или колец (14×14×5 мм).

Технологическая схема производства показана на рис. 3.15. Оксид алюминия пневмотранспортом через циклон 1 подают в шаровую мельницу 2, где он размалывается в течение 24—36 ч до размеров 20—30 мкм и далее поступает в бункер 3. Азотную кислоту (45—47 %-ю) подают в реактор 4, где ее разбавляют дистиллированной водой до содержания 19—20 %. Размолотый Al_2O_3 загружают в бегуны 5 для перемешивания с кислотой до образования густой однородной эластичной массы. Массу формуют в формовочной машине 6 методом экструзии в кольца или цилиндрики, гранулы помещают на противни и на вагонетках прокатывают в туннельной сушилке 7 в течение 10—12 ч в токе подогретого воздуха. Далее носитель сушат горячими (130—150 °С) топочными газами. Для увеличения механической прочности и термостойкости катализатора гранулы Al_2O_3 прокаливают при 1000—1400 °С в шахтной печи 8 в токе топочных газов, полученных при сжигании природного газа. Температуру в печи поднимают постепенно со скоростью 30 °С в 1 ч. По достижении 1400 °С Al_2O_3 начинают охлаждать с той же скоростью воздухом, нагнетаемым вентилятором. Прокаленный и отсеянный от пыли на ситах 9 носитель поступает в пропиточный реактор 10, снабженный перфорированной трубой для подачи горячего воздуха.

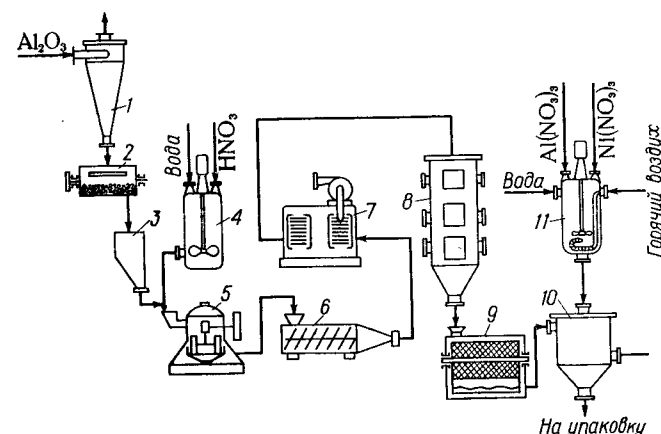
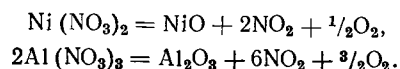


Рис. 3.15. Схема производства катализатора ГИАП-3:
1 — циклон; 2 — шаровая мельница; 3 — бункер; 4 — реактор для разбавления; 5 — бегуны; 6 — формовочная машина; 7 — туннельная сушилка; 8 — шахтная печь; 9 — сита; 10 — пропиточный реактор; 11 — реактор для растворения солей

Пропитку производят водными растворами солей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, взятых в соотношениях, позволяющих получить требуемый состав катализатора [17, 131]. Проникновение раствора внутрь гранул носителя определяется условиями пропитки [см. уравнение (3.36)]. Содержание SiO_2 в носителе должно быть не более 0,5 %, так как при температурах выше 900 °С никель образует с SiO_2 неактивный силикат никеля. В исходном носителе нежелательно присутствие CuSO_4 , поскольку при восстановлении катализатора он выделяет сероводород, являющийся ядом.

Носитель пропитывают в течение 30—40 мин, пропиточный раствор готовят растворением сухих солей в реакторе 11, снабженном мешалкой. По окончании пропиточного цикла раствор удаляют, а твердую фазу сушат воздухом, поступающим в перфорированную трубу с температурой 300—350 °С; далее носитель охлаждают до 30—40 °С, снова пропитывают и сушат. Количество пропиток определяется содержанием NiO в катализаторе. Пропитанный носитель прокаливают в том же реакторе при 450—500 °С в течение 5 ч. При переходе от сушки к прокаливанию постепенно увеличивают температуру воздуха, поступающего в трубу: от 350 до 450—500 °С в течение 3—4 ч при скорости подъема температуры около 50 °С в 1 ч. Разложение солей идет по реакциям:



Катализатор охлаждают в течение 4 ч примерно до 150 °С, выгружают и отсеивают от пыли. Заключительным этапом является восстановление никеля водородом при 400 °С или парометановой смесью при 600—800 °С. В процессе восстановления образуется металлический Ni , являющийся собственно катализатором. Присутствие кислорода или большого избытка водяного пара приводит к образованию алюмината никеля $\text{Ni}(\text{AlO}_2)_2$, неактивного при конверсии метана [37]. Степень конверсии CH_4 при 800 °С составляет не менее 60 [22].

Катализатор марки ИК для окисления SO_2 . Катализатор представляет собой кольца размером 8,2×8,5×2,3 мм и имеет следующий примерный состав, % (масс.):

V_2O_5	9,0
K_2O	16,0
SiO_2	75,0

Константа скорости реакции при 420 °С составляет не менее $0,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$, при 485 °С равна или более $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$ (а. с. СССР, 247919) [136]. Технологическая схема включает следующие основные стадии: приготовление раствора жидкого стекла; получение носителя (силикагеля); приготовление щелочного раствора KVO_3 ; получение катализаторной суспензии; сушка суспензии; формование гранул; термообработка.

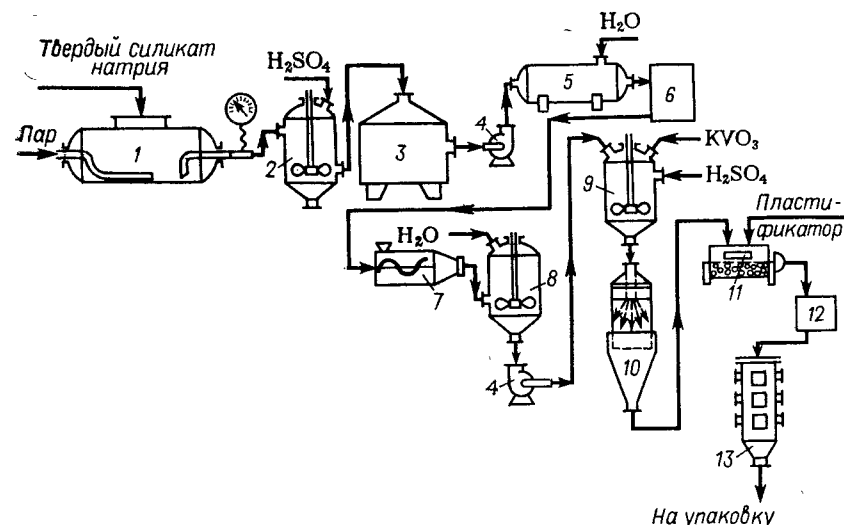


Рис. 3.16. Схема производства катализатора ИК:

1 — автоклав; 2 — реактор-осадитель; 3 — реактор-вызреватель; 4 — насос; 5 — автоматический фильтр-пресс; 6 — транспортер; 7 — реверсивный шнек; 8 — репульпатор; 9 — смеситель; 10 — распылительная сушилка; 11 — шаровая мельница; 12 — таблеточная машина; 13 — шахтная печь

Раствор жидкого стекла готовят в автоклаве 1 (рис. 3.16) из силикат-глыбы состава, % (масс.): SiO_2 — 75; Na_2O — 25; CaO — не более 0,4. Силикатный модуль составляет 2,5÷2,7. В автоклаве поддерживают давление $(4\div7) \cdot 10^5 \text{ Па}$, температуру 130—140 °С, рабочая концентрация раствора в пересчете на SiO_2 — 60 г/л. Получение силикагеля производят в реакторах-осадителях 2, куда подают жидкое стекло и H_2SO_4 : $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,6\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2,6\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

pH осаждения лежит в пределах 5—6,5. Суспензия силикагеля поступает в каскад реакторов-вызревателей 3, где идет вызревание (старение) осадка. Время старения 18—20 ч. Далее суспензию насосом 4 подают на фильтрование в автоматический фильтр-пресс 5, на котором осадок фильтруют и отмывают от SO_4^{2-} горячей (~60 °С) обессоленной водой. Отфильтрованный осадок SiO_2 сбрасывают через точки на транспортеры 6 и далее реверсивным шнеком 7, который одновременно служит для гомогенизации осадка, подают попеременно в один из репульпаторов 8, куда также поступает вода. Насос 4 перекачивает суспензию в смеситель 9, где ее смешивают с ванадатным щелоком и серной кислотой (50 %-й). В распылительной сушилке 10 в токе топочных газов катализатор высушивают до конечной влажности 8 %. Сухой продукт пневмотранспортом направляют на приготовление формовочной пасты, получаемой смешением с пластификатором (смесь графита и стеариновой кислоты) в шаровой мельнице 11. Гранулы, получаемые в таблеточной машине 12, сушат при 80—100 °С и прокаливают в шахтной печи 13 при 500 °С.

Низкотемпературный ванадиевый катализатор окисления SO_2 (СВС) [137]. Выпускают в виде цилиндрических гранул и колец. Катализатор примерно содержит, % (масс.): V_2O_5 — 8; K_2O — 12. Характеристика пористой структуры:

Насыпная плотность, г/см ³	0,69
Объем пор, см ³ /г	0,40
Удельная площадь поверхности, м ² /г	10—15
Средний размер пор, нм	1000—2500

Низкотемпературные катализаторы в сочетании с катализаторами, активными при высоких температурах, обеспечивают расширение рабочего интервала температур процесса окисления, снижение начальной температуры автотермичности процесса и протекание процесса окисления с высокой скоростью при близких к равновесию степенях окисления SO_2 .

Технологическая схема производства катализатора СВС представлена на рис. 3.17 [138]. Растворение $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в воде производят в реакторе 1 при температуре 60—90 °С. Раствор охлаждают. Натриевое жидкое стекло плотностью 1,36—1,5 г/см³ в разбавителе 2 доводят водой до плотности 1,17—1,21 г/см³. В реакторе 3 готовят суспензию силикагелевого носителя смешением растворов жидкого стекла и сульфата алюминия ($\text{pH} = 9 \div 9,5$) с последующим извлечением Al_2O_3 серной кислотой ($\text{pH} = 1 \div 1,1$). Суспензию носителя насосом 4 подают на фильтр-пресс 5 для фильтрования и промывки геля. Отмытый гидрогель с влажностью 78—82 % поступает в реактор 6, снабженный мешалкой, где пропитывается щелочным раствором KVO_3 . Предварительно осадок гомогенизируют для получения однородной суспензии, добавляют H_2SO_4 (до требуемого pH) и после перемешивания в течение 1 ч приливают раствор KVO_3 с концентрацией V_2O_5 100—130 г/л. На стадии синтеза катализаторной суспензии в зависимости от ее pH имеет место образование различных по своей химической

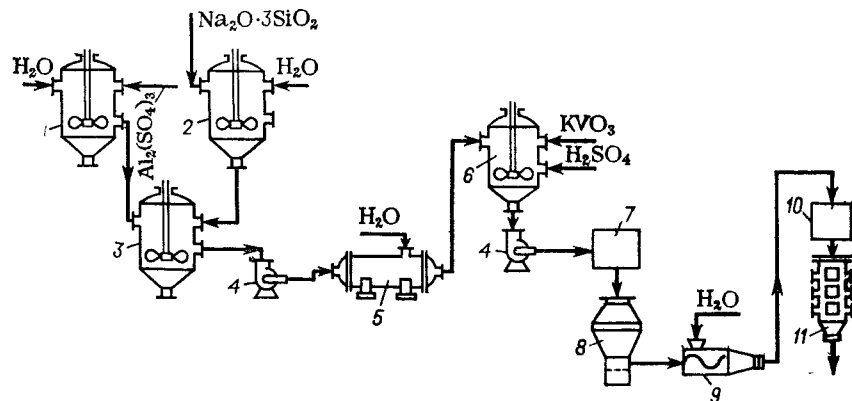


Рис. 3.17. Схема производства катализатора СВС:

1, 3, 6 — реакторы; 2 — разбавитель; 4 — насос; 5 — фильтр-пресс; 7 — дозатор; 8 — сушилка КС; 9 — смеситель; 10 — таблеточная машина; 11 — шахтная печь

природе и, следовательно, физико-химическим свойствам соединений: в сильно кислой области в присутствии большого количества SO_4^{2-} ванадий связан в устойчивые растворимые комплексы. По мере уменьшения кислотности усиливаются процессы гидролитического осаждения ванадия, достигающие максимума при $\text{pH} = 2$. Наиболее активный катализатор получают из суспензии с $\text{pH} < 1$. Синтез катализатора проводят при температуре около 15 °С, так как температура не влияет на активность, а материал реактора должен быть коррозионно-стойким.

Катализаторную суспензию насосом 4 через дозатор 7 подают в сушилку кипящего слоя 8. Сушку производят топочными газами. В смесителе 9 порошок уплотняют с одновременным увлажнением до 30 %, таблетуют на таблеточной машине 10 и прокаливают в шахтной печи 11 в воздушной атмосфере при 450—550 °С в течение 2 ч.

Катализатор КС для окисления SO_2 в кипящем слое [97, 98]. При использовании кипящего слоя катализатор должен быть особенно прочным, так как в противном случае в условиях интенсивного перемешивания он быстро истирается и уносится из зоны реакции. Износоустойчивость ванадиевых контактов значительно повышается при использовании сферического алюмосиликатного носителя [17].

Катализатор КС представляет собой матовые сферические гранулы темно-желтого цвета и имеет следующий состав, % (масс.):

V_2O_5	Не менее 7	Al_2O_3	4—6
K_2O	Не менее 7	SiO_2	82—80

Основные характеристики:

Плотность, г/см ³ :	
истинная	2,2
кажущаяся	1,3
Объем пор, %	Примерно 50
Удельная площадь поверхности, м ² /г	» 20
Степень истирания в месяц, %	Не более 1

Процесс получения катализатора КС состоит из следующих основных стадий: приготовление раствора сульфата алюминия; получение сферического носителя; сушка и прокалка сферического носителя; пропитка носителя; сушка и прокалка катализатора (а. с. СССР 312618). Технологическая схема производства представлена на рис. 3.18.

Сырьем для получения носителя являются гидроксид алюминия, серная кислота и раствор жидкого стекла. В реакторе 1, куда поступают $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 и острый пар, производится разварка гидроксида алюминия с образованием сульфата алюминия. Разварку силикат-глыбы ведут в автоклаве 24, откуда жидкое стекло подают в формовочную колонну 9. Туда же на формовку поступает раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В эту же колонну вводят масло.

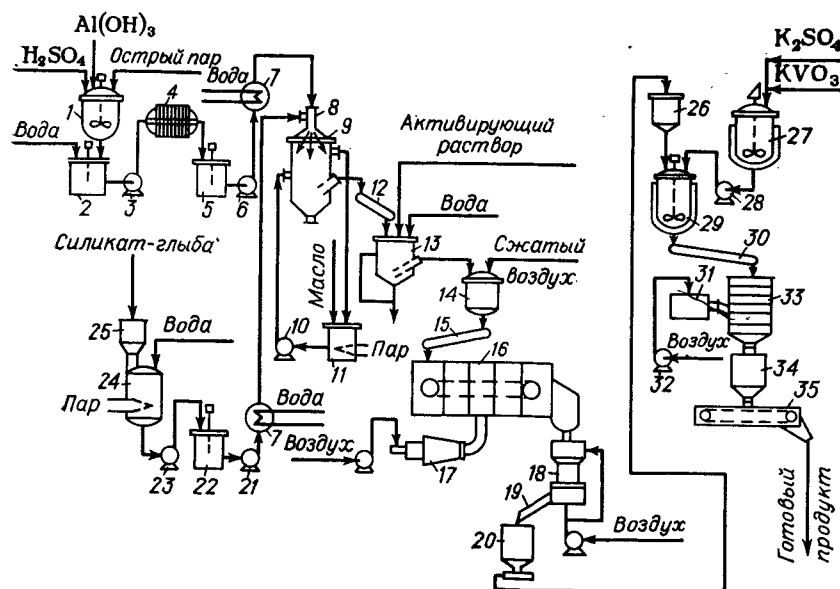


Рис. 3.18. Схема производства ванадиевого катализатора КС:

1, 27, 29 — реакторы; 2, 5, 11, 22 — сборники; 3, 6, 10, 21, 23, 28 — насосы; 4 — фильтр-пресс; 7 — холодильники; 8 — смеситель; 9 — формовочная колонна; 12, 30 — желоба; 13 — емкость для мокрых обработок; 14 — montage; 15 — лоток; 16 — ленточная сушилка; 17, 31 — топки; 18 — аппарат КС; 19 — вибросито; 20, 25, 26, 34 — бункеры; 24 — автоклав; 32 — вентилятор; 33 — шахтная печь; 35 — ленточный конвейер

Сформованные шарики гидрогеля транспортируются водой в емкость для мокрых обработок 13, в которой проводятся операции созревания, активации и промывки гидрогеля. Именно на этой стадии возможно вводить в состав катализатора требуемое количество адсорбированного алюминия. Большие количества Al_2O_3 в носителе (выше 5 %) сильно инактивируют катализатор, взаимодействуя с V_2O_5 . При наличии менее 4 % Al_2O_3 ухудшаются прочностные характеристики контактной массы. Промытый гидрогель подают на ленточную сушилку 16, а затем в камеру прокалочной печи КС 18 с конвективно-радиационным нагревом псевдоожиженного слоя.

Затем носитель поступает в отделение пропитки — реактор 29. В реактор 27 загружают раствор метаванадата калия и вносят сухую соль K_2SO_4 . Исходная концентрация раствора KVO_3 — 160 г/л (в пересчете на V_2O_5), концентрация K_2SO_4 должна составлять 120 г/л. В реактор 29, снабженный паровым обогревом и мешалкой, загружают носитель, заливают пропиточный раствор из расчета 1,5 объема на 1 объем носителя, включают обогрев и мешалку. Пропитку ведут при 80 °С в течение 2 ч. Конец пропитки определяют по изменению концентрации пропиточного раствора.

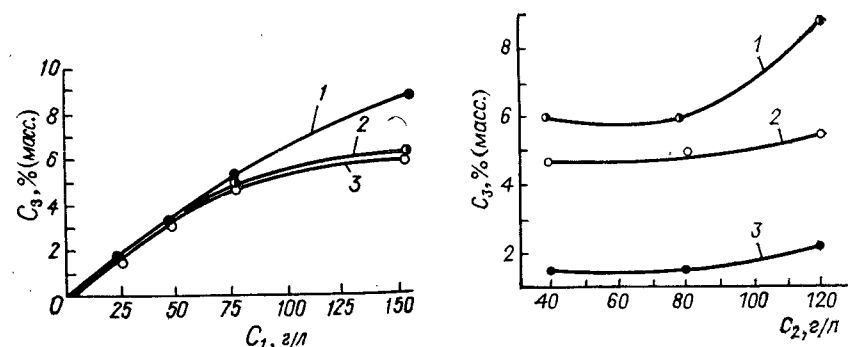


Рис. 3.19. Зависимость содержания V_2O_5 в катализаторе (C_3) от концентрации V_2O_5 в пропиточном растворе (C_1) при различной концентрации в нем K_2SO_4 (C_2)
 C_2 , г/л: 1 — 120; 2 — 80; 3 — 40

Рис. 3.20. Зависимость содержания V_2O_5 в катализаторе (C_3) от концентрации K_2SO_4 в пропиточном растворе (C_2) при различной концентрации в нем V_2O_5 (C_1)
 C_1 , г/л: 1 — 156; 2 — 76; 3 — 23

Активность A катализатора является функцией ряда технологических параметров пропитки:

$$A = f(C_1, C_2, U, t, \tau, J_{\Pi}). \quad (3.38)$$

Здесь C_1 и C_2 — концентрация V_2O_5 и K_2SO_4 в пропиточном растворе соответственно, г/л; U — объемное соотношение твердой и жидкой фаз; t — температура пропитки; τ — время пропитки; J_{Π} — интенсивность перемешивания фаз.

При $U = 1 \div 1,5$ концентрация пропиточных растворов связана с содержанием активных оксидов в контактной массе КС следующей зависимостью:

$$C_3 = aC_1 / \sqrt{1 + (bC_1)^4}. \quad (3.39)$$

Здесь C_3 — содержание V_2O_5 в катализаторе, % (масс.); a, b — коэффициенты пропорциональности.

Содержание K_2O [% (масс.)] в контактной массе рассчитывают по формуле:

$$C_4 = a_i C_2 + b_i. \quad (3.40)$$

$$\text{Здесь } a_i = C_1 \cdot 0,2 \cdot 10^{-3} + 0,3 \cdot 10^{-2}; \quad b_i = 0,078 C_1 \sqrt{1 + (0,025 C_1)^2}.$$

Как видно из рис. 3.19, 3.20, с увеличением концентрации V_2O_5 в растворе повышается движущая сила процесса пропитки, увеличивается содержание V_2O_5 в контактной массе. Присутствие сульфата калия в пропиточном растворе способствует адсорбции ванадата калия на алюмосиликате. Увеличение содержания K_2O в катализаторе зависит от концентрации как сульфата, так и ванадата калия в исходном растворе (рис. 3.21; 3.22).

Пропитанный носитель отжимают на фильтр-прессе 4 (см. рис. 3.18), сушат 3—4 ч в колонне 9 при 120 °С. Для ликвидации корки оксидов, откладывающейся при сушке на наружной поверхности гранул, последние обкатывают в барабане. Носитель прокачивают в аппарате 18 в течение 2 ч при 550—600 °С. При

термической обработке идет формирование пористой структуры катализатора (см. гл. 2): размеры пор с повышением концентрации соли ванадия в твердой массе и температуры прокаливания (до 800 °С) увеличиваются до десятков и сотен нанометров, при этом общий объем пор практически не изменяется (а. с. СССР 1003880). Зависимость среднего радиуса пор $r_{\text{ср}}$ от температуры прокаливания определяют по уравнению:

$$r_{\text{ср}} = 10^{\kappa(t+a)} \quad (3.41)$$

Здесь κ — постоянная, равная для описанных выше условий 1/300; 800 °С $\geq t \geq 400$ °С; a — постоянная, равная 250.

Пыль отсеивают на вибросите 19. Если исходный носитель имеет несферическую форму гранул, то в конце технологического цикла длительно обкатывают катализатор во вращающемся барабане с целью истирания острых углов. Затем отсеивают пыль.

Активность катализатора определяется степенью превращения SO_2 в SO_3 и при $V = 4000 \text{ ч}^{-1}$, содержания в газовой смеси 10 % (об.) SO_2 и 90 % (об.) воздуха и 485 °С должна составлять не менее 85 %. При соблюдении всех параметров технологического режима степень окисления SO_2 достигает 92 %.

Серебряный катализатор окисления метанола в формальдегид [139]. Получают путем пропитки дробленой пемзы нитратом серебра. Катализатор представляет собой частицы неправильной формы размером 2—3 мм, имеющие серую окраску с блеском. Серебро находится в мелкокристаллическом состоянии в порах носителя (пемзы) и составляет 30—35 % от массы последнего. Катализатор имеет следующую характеристику:

Плотность, г/см ³ :	
насыпная	0,6
истинная	3,33
Объем пор, %	Примерно 62
Удельная площадь поверхности, м ² /г	1

Схема производства серебряного катализатора приведена на рис. 3.21.

Крупные куски пемзы, поступающие в катализаторный цех, измельчают в дробилке 1 и рассеивают на вибросите 2. Мелкая фракция идет в отвал, крупная — возвращается в дробилку, а средняя — поступает в реактор 3 на кислотную обработку для

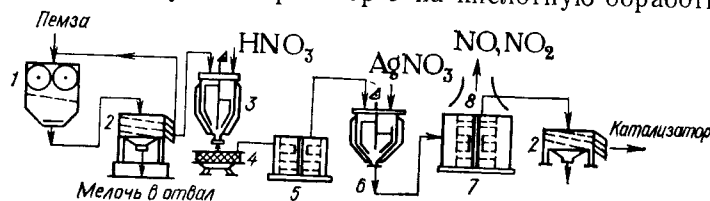


Рис. 3.21. Схема производства серебряного катализатора на пемзе:

1 — валковая дробилка; 2 — вибросито; 3 — реактор с мешалкой и паровой рубашкой; 4 — нутч-фильтр; 5 — сушильная камера; 6 — реактор с мешалкой и паровым обогревом; 7 — прокалочная печь

удаления примесей железа, вызывающих глубокий крекинг спирта и сажеобразование. Извлекают железо 20 %-й азотной кислотой при 60—70 °С в течение 7—8 ч. Реактор выполнен из кислотостойких материалов, снабжен мешалкой и паровым обогревом. На нутч-фильтре 4 носитель отделяют от кислоты и тщательно промывают дистиллированной водой при 60—70 °С. После сушки при 100—110 °С в электрической сушильной камере 5 пемза поступает на пропитку в реактор 6. Гранулы пропитывают 28,6 % раствором нитрата серебра с одновременным выпариванием воды при 100 °С. Аппарат 6 снабжен рубашкой, нагреваемой паром под давлением 0,3—0,5 МПа. В реакторе 6 твердая и жидкая фазы непрерывно перемешиваются. При таком методе пропитки соль неравномерно располагается по поверхности пор носителя, основная масса ее сосредоточивается на периферийных участках пор и наружной поверхности гранул. Пропитанный катализатор выгружают на противни и прокаливают в электропечи 7 при 650—700 °С.

В процессе термообработки нитрат серебра разлагается с выделением серебра и оксидов азота. Кинетика разложения соли описывается уравнением:

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (3.42)$$

Здесь x — степень разложения соли; $n = \delta + b$; δ — число последовательных стадий при образовании устойчивого начального центра новой фазы; b — постоянная, характеризующая форму ядра (для сферических ядер $b = 3$; для цилиндрических — $b = 2$; для плоских — $b = 1$).

Конец термообработки определяют по прекращению выделения оксидов азота. Готовый катализатор отсеивают от мелочи и пыли на вибросите 2.

Срок службы катализатора составляет 3—4 месяца, далее активность падает вследствие блокировки работающей поверхности углеродистыми отложениями. Регенерируют катализатор выжиганием углеродистых веществ в токе воздуха или кислорода при 650—750 °С. Часовая производительность установки достигает 55 кг стандартного формалина с 1 кг катализатора. Серебряный катализатор целесообразно применять только в тех случаях, когда необходимо получать формалин, стабилизированный метанолом.

Катализаторы риформинга. При каталитическом риформинге можно получать высокооктановые бензины или ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилол.

Существует ряд промышленных процессов риформинга, отличающихся друг от друга используемыми катализаторами, температурой, давлением, методами регенерации и состоянием катализатора. Наибольшее распространение получил так называемый п л а т и н и г — каталитический процесс переработки бензинолигроиновых фракций прямой гонки, проводимый на бифункциональном катализаторе в присутствии водорода.

Катализаторы платформинга получают методом пропитки оксидноалюминиевого носителя водным раствором платинохлористоводородной кислоты. В качестве носителя используют таблетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером $2,8 \times 5$ мм. Катализатор имеет два вида активных центров: 1) дегидрирующие центры на мелкодисперсной платине, содержащейся на носителе в количестве 0,3—1 % (масс.); 2) центры, изомеризующие и проводящие группу кислотнo-основных реакций, ведущих к ароматизации. Последние расположены на кислой поверхности фторированного или хлорированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Гидрирующая и изомеризующая функции катализаторов во многих отношениях независимы друг от друга. Тем не менее совместное действие этих двух факторов препятствует осаждению продуктов коксообразования на поверхности контактной массы. Кокс осаждается главным образом на поверхности Al_2O_3 , в то время как Pt является катализатором гидрогенизации кокса и коксообразующих веществ [140]. Продолжительность рабочего периода катализатора без регенерации составляет несколько месяцев. В процессе работы уменьшается поверхность и каталитическая активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако наиболее значительные изменения обусловлены укрупнением мелких кристаллов Pt, в результате которого снижается удельная активность металла и уменьшаются гидро- и дегидрогенизационные функции контактной массы. Рост кристаллитов Pt можно уменьшить, если ввести в состав катализатора рений. Он образует с платиной сплавы, обладающие большей стабильностью, чем чистая Pt. Обычно его вводят в количествах, примерно эквивалентных количеству платины.

Определенная кислотность катализатора достигается введением в его состав ионов хлора или фтора. С этой целью таблетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до пропитки насыщают газообразным хлором или в процессе пропитки в пропиточный раствор добавляют требуемые количества HCl. Пропитку проводят в течение 2 ч при 20 °С, далее поднимают температуру до 70—80 °С и выдерживают гранулы в растворе еще 1 ч. Платинохлористоводородную кислоту и перренат аммония (или рениевую кислоту) берут в количествах, обеспечивающих получение на катализаторе примерно 0,45 % (масс.) Pt и около 0,4 % (масс.) Re. Соотношение объема раствора к объему носителя равняется 1,5—1.

Галогенированные катализаторы прокаливают при 500 °С и после охлаждения обрабатывают газообразным сероводородом. Содержание хлора в катализаторах составляет $1,1 \pm 0,1$ % (масс.). Регенерация достигается пропуском через катализатор топочных газов, содержащих 0,5—1 % (об.) кислорода. Кокс выжигается при минимальных рабочих температурах (около 300 °С).

Катализаторы очистки отходящих газов

Ежегодно публикуется большое число работ, посвященных проблемам каталитической очистки технологических газов от вредных соединений (серусодержащих, СО и др.). Известные ката-

лизаторы очистки можно разделить на три основные группы: содержащие благородные металлы; состоящие из оксидов переходных металлов; смешанные катализаторы, включающие оксиды d-элементов и металлы платиновой группы [141].

Примерами промышленных платиновых и палладиевых катализаторов, нанесенных на пористые подложки ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, силикагель, алюмосиликат, керамика, корунд), могут служить контакты, содержащие 0,5—0,6 % (масс.) Pt и содержащие 1,4 и 2 % (масс.) Pd. Им присуща высокая активность. Однако дороговизна, возрастающая дефицитность благородных металлов делает проблематичным применение их в широкомасштабной очистке воздушной среды. Среди оксидных катализаторов, как наиболее дешевых, хорошо зарекомендовали себя оксиды Mn, Co, Cu, Zn. Их применение целесообразно для очистки от SO_2 , H_2S , CO и других соединений высокотемпературных технологических или выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.

Активность оксидных катализаторов можно повысить введением в них небольших количеств благородных металлов [141].

Катализатор НК-2. Катализатор получают методом жидкостного формования гранул [142].

Состав катализатора, % (масс.):

Fe_2O_3	1	MnO_2	10	Pd	0,01
Cr_2O_3	0,5	Co_3O_4	12	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Около 76

Основные характеристики:

Истинная плотность, г/см ³	3,7
Удельная площадь поверхности, м ² /г	165—180
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,7
Механическая прочность, Н/м ²	$70 \cdot 10^5$
Размер гранул, мм	$2 \cdot 10^{-6}$

Одной из основных проблем приготовления гранулированного катализатора методом жидкостного формования, влияющей не только на активность, но и на механические свойства, является определение способа введения и природы активных компонентов (в виде порошков солей и оксидов или растворов переходных металлов). Наиболее перспективно [142] введение активных компонентов в порошкообразном виде на этапе приготовления формуемой массы, что позволяет добиться высокой активности с сохранением достаточной прочности гранул.

Исходным сырьем для получения носителя катализатора НК-2 является псевдобемитный гидроксид алюминия. Из сырьевой емкости 1 (рис. 3.22) через весовой дозатор 6 он поступает в реактoр-смеситель 7, куда из емкости 2 поступает также соль-пептизатор (нитрат железа); здесь происходит перемешивание в течение 0,5 ч до получения однородной массы. В подготовленную массу поочередно вводят ацетат хрома из емкости 5 и порошки активных компонентов (оксиды Mn и Co) из емкостей 3 и 4. Пасту перемешивают в течение 1 ч до равномерного распределения активных компонен-

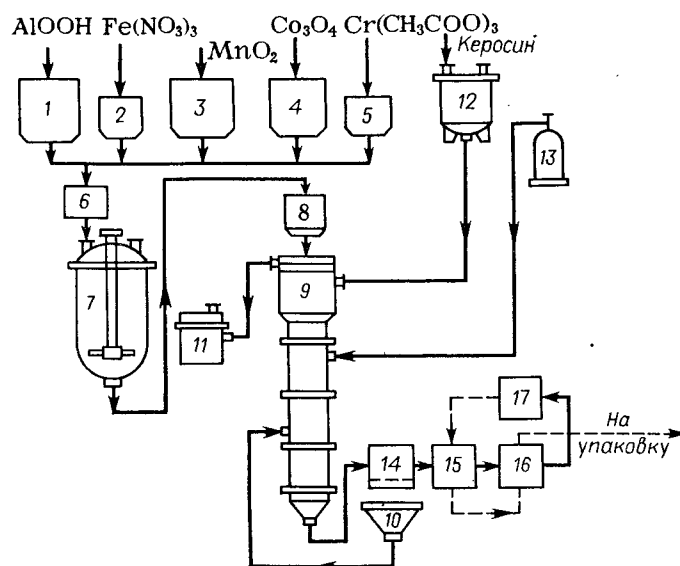


Рис. 3.22. Схема производства катализатора НК-2:

1—5 — сырьевые емкости; 6 — дозатор; 7 — реактор-смеситель; 8 — формовальщик; 9 — формовочная колонна; 10, 11 — сборники аммиачной воды и керосина; 12 — мерник; 13 — баллон; 14 — шкаф для прокаливания гранул; 15 — сушильный шкаф; 16 — прокаливающая печь; 17 — пропиточная ванна

тов и направляют в формовальщик 8, в котором установлены фильеры с пропускными отверстиями $2,0 \cdot 10^{-3}$ м.

Жидкую пасту через фильеры продавливают в формовочную колонну 9, заполненную на $\frac{2}{3}$ (от верха) керосином. Керосин обеспечивает необходимое для формования поверхностное натяжение на границе раздела фаз. По мере отработки керосин сливают в сборник 11, а свежие порции поступают из мерника 12.

Дальнейшая коагуляция проходит в слое аммиачной воды. Время нейтрализации составляет 300 с, при этом содержание аммиака 12—14 % (масс.). В шкафу 14 гранулы прокаливают в течение суток при комнатной температуре, подсушивают в сушильном шкафу 15 и прокаливают в печи 16 в течение 4 ч при 600—650 °С. Пропитку катализатора раствором аммиачного комплекса палладия $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ проводят в пропиточной ванне 17. После пропитки цикл термообработки повторяют, причем параметры сушки идентичны первому этапу, а прокаливание в течение 2 ч производят при 400—450 °С.

Катализатор СКТ-2. Катализаторы на основе активного угля предназначены для очистки отходящих газов ТЭЦ, предприятий цветной и черной металлургии, сернокислотных заводов сульфатцеллюлозного производства от серосодержащих соединений путем их окисления до SO_3 или элементарной серы [143]. Получают их пропиткой активного угля марки СКТ-2 (ТУ Д2ГУ-939-76) раствором ванадата или иодида калия.

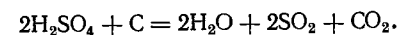
Характеристика пористой структуры угля марки СКТ-2:

Удельный объем пор, см ³ /г:	
общий	0,75
микропор	0,45
переходных пор	0,09
макропор	0,21
Удельная площадь поверхности, м ² /м ³	1600
Насыпная плотность, г/см ³	0,48

Содержание KI и KVO_3 в катализаторе составляет примерно 1 и 3 % (масс.) соответственно. Гранулы имеют цилиндрическую форму, диаметр около 1,6 мм и высоту приблизительно 4 мм. Производство катализаторов включает следующие операции: подготовка носителя, приготовление пропиточного раствора, пропитка, термообработка, отсеивание от пыли и нестандартных гранул.

Степень очистки газов на этих катализаторах составляет 97—99 %. Регенерация достигается нагреванием катализатора при 370—400 °С в токе инертного газа. Срок службы катализатора определяется сроком службы исходного угля СКТ-2 при проведении регенерации по методу термодесорбции.

В процессе термодесорбции происходит химическое взаимодействие между серной кислотой и углеродом по реакции:



Это приводит к частичной потере угля, находящегося в стехиометрическом отношении к количеству сорбированной H_2SO_4 , которая составляет 6 % (масс.) от количества кислоты.

КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ СМЕШЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ

У всех катализаторов этого типа на одной из начальных стадий производства компоненты механически смешивают друг с другом. В процессе приготовления катализатора возможно образование твердых растворов, химических соединений, многофазных систем. Различают сухой и мокрый способы смешения [44, 47].

При мокром способе смешивают суспензию одних компонентов с раствором других. Далее осадок отжимают от раствора на прессах, сушат и формуют. Содержание растворенного компонента в катализаторе определяется концентрацией его в растворе, сорбционной способностью суспензии и остаточной влажностью осадка. Такое смешение позволяет получить достаточно однородную контактную массу, однако реализация его в промышленных условиях представляет известные трудности.

Смешение сухих компонентов производят с одновременным увлажнением образовавшейся смеси, что необходимо для получения при последующей формовке прочных гранул. При таком способе смешения реагенты недостаточно равномерно распределяются по объему зерна. Общая технологическая схема приго-

товления контактных масс методом сухого смешения включает последовательный ряд основных операций (схема 2).

Схема 2. Получение контактных масс смешением сухих компонентов



Измельчение исходных материалов в значительной степени определяет однородность контактной массы. Процессы измельчения условно подразделяют на дробление (крупное, среднее и мелкое) и измельчение (тонкое и сверхтонкое). Однородность возрастает со степенью измельчения n исходных материалов:

$$n = D/d. \quad (3.43)$$

Здесь D и d — средние характерные размеры куска материала до и после измельчения соответственно.

Характерным линейным размером куска шарообразной формы является диаметр, кубической формы — длина ребра. Характерный линейный размер кусков неправильной геометрической формы можно найти по формуле:

$$d = \sqrt[3]{lbh}. \quad (3.44)$$

Здесь l , b , h — максимальные длина, ширина и высота куска.

Средний характерный размер куска в смеси равен:

$$d = \frac{d_{cp1}C_1 + d_{cp2}C_2 + \dots + d_{cpn}C_n}{C_1 + C_2 + \dots + C_n}. \quad (3.45)$$

Здесь d_{cp1} , d_{cp2} , ..., d_{cpn} — средние размеры кусков каждой фракции, мм; C_1 , C_2 , ..., C_n — содержание каждой фракции, % (масс.).

В производстве контактных масс методом смешения в большинстве случаев требуются высокие степени измельчения, достигаемые в барабанных, шаровых и вибрационных мельницах. На первых стадиях дробления в качестве измельчающих машин применяют валковые и щековые дробилки для прочных материалов и молотковые — для рыхлых.

Смешение компонентов является основной технологической стадией процесса. В значительной степени оно определяет глубину взаимодействия между компонентами. Последняя обусловлена дисперсностью оксидов, их природой, соотношением компонентов, плотностью прессования, составом окружающей среды, температурой прокаливания.

Смешение измельченных сыпучих материалов проводят в смесителях различной конструкции: барабанных, шнековых, лопастных, ленточных и др. Однородность катализатора как по партиям, так и в отношении отдельных гранул достигается интенсивным перемешиванием шихты и гомогенизацией контактных масс в процессе производства [47]. При смешении любого числа компонентов смесь анализируют путем оценки распределения одного компонента в остальной системе методами статистического анализа. Совершенной смесью двух компонентов считают такую, где любая единичная частица симметрично окружена постоянным числом зерен обоих компонентов. Однако такая модель не может быть реализована в промышленных условиях, так как нарушается при любом последующем перемешивании. Более целесообразно применять в качестве идеальной такую смесь, в которой имеется максимальная хаотичность в распределении частиц при средне-статистической равномерности.

Степень однородности смеси характеризуют выборочным стандартным отклонением массовой доли (s):

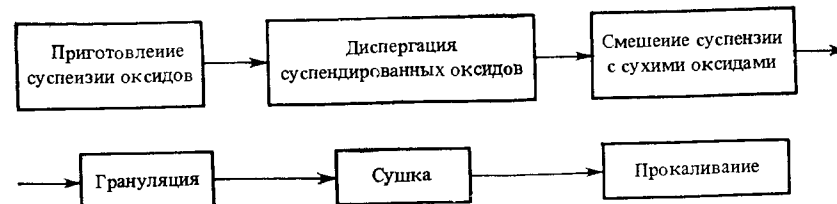
$$s = \sqrt{\sum (m_i - \bar{s})^2 / (N - 1)}. \quad (3.46)$$

Здесь m_i — массовая доля исследуемого компонента в i -й пробе; $\bar{s}$ — выборочное среднее отклонение массовой доли компонента; N — число проб.

Значение s зависит от массы контрольной пробы (число частиц в пробе). На стадии смешения компонентов в катализатор вносят различные технологические добавки, способствующие порообразованию (вода, глицерин, смолы), упрочнению катализатора (растворимое стекло, алюминат натрия, полиуретановый клей и т. д.) и облегчению процесса формования гранул (растворимое стекло, некоторые кислоты, вода и др.).

При введении в смесь жидкой фазы, особенно обладающей способностью растворять соединения активного компонента, процесс взаимодействия значительно облегчается. Аналогичное влияние оказывает интенсивная механическая обработка (механическая активация) смеси порошков исходных компонентов. Особенно интересно совмещение обоих методов — одновременное использование интенсивной механической обработки и химического воздействия жидкой фазы, т. е. так называемый механохимический метод [144]. Механохимический метод получения оксидных катализаторов представлен схемой 3.

Схема 3. Механохимический метод получения оксидных катализаторов



Тонкий размол совмещается с воздействием реакционноспособной жидкой фазы и поверхностно-активных веществ. Тонкодисперсное сырье, получаемое в присутствии поверхностно-активных веществ, смешивается с помощью интенсивных механических или вибрационных воздействий, обуславливающих полную гомогенизацию системы и снятие внутренних напряжений.

Формовка гранул. Для рассматриваемой группы контактных масс принципиально возможно использовать такие способы формовки, как экструзия, вмазывание пасты в отверстия перфорированной стальной пластинки, прессование. Однако высокая прочность гранул достигается лишь в процессе прессования массы с введением в нее связующих добавок.

Удобным методом формовки увлажненной шихты является гранулирование на тарельчатом грануляторе, позволяющее получать зерна сферической формы [47]. Гранулятор представляет собой диск с бортиками, вращающийся на наклонной оси. Порошок катализатора, увлажненный водой или раствором связующего, непрерывно подают из питателя на диск гранулятора, где он закатывается в шарики. Специальным скребком, укрепленным в центре диска, готовые гранулы сбрасываются в приемный бункер. Размер получаемых гранул (d) для данной смеси (с определенной способностью к грануляции) зависит от следующих величин:

$$d = f(\theta_n, \omega_d, W). \quad (3.47)$$

Здесь θ_n — угол наклона оси гранулятора; ω_d — частота вращения диска; W — влажность порошка.

Температурную обработку (при определенных в каждом конкретном случае температурах) применяют для повышения прочности и окончательного формирования структуры гранулы катализатора. Режим прокаливания (t , τ , среда) зависит от условий применения катализатора и характера исходного сырья. Требуемая пористая структура контактных масс достигается варьированием степени измельчения исходных составляющих, температуры прокаливания, добавок специальных порообразующих веществ. Поры — это промежуток между частицами исходных составляющих и связующих добавок или же каналы, образовавшиеся в результате выделения газов и паров при выгорании компонентов твердого тела.

Гранулы могут быть упрочнены при нагревании вследствие спекания исходных частиц порошка, протекающего по механизму межкристаллической диффузии [47], или за счет плавления эвтектики.

Прокаленный катализатор отсеивают от пыли и упаковывают.

Катализаторы синтеза метанола

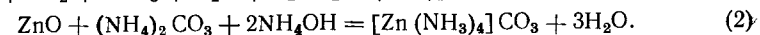
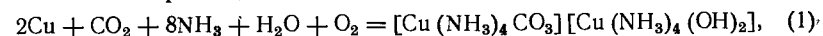
Синтез метанола из CO и H_2 в промышленных условиях проводят на оксидных цинк-хромовых, цинк-хром-медных и цинк-алюмомедных катализаторах [51].

К исходному сырью предъявляют жесткие требования, так как примеси щелочных металлов вызывают образование высших спиртов, а в присутствии примесей никеля и железа ускоряются реакции, идущие с образованием метана. В синтез-газе не допускается содержание карбонила железа и соединений серы.

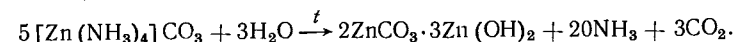
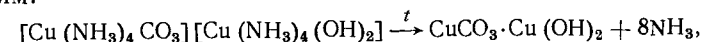
Высокоактивные и селективные катализаторы синтеза метанола, позволяющие осуществлять процесс при 200—300 °C, содержат медь.

Низкотемпературные катализаторы синтеза метанола представляют собой тройные и более сложные оксидные системы, в состав которых помимо оксида меди входят в различных сочетаниях трудновосстанавливаемые, более тугоплавкие по сравнению с CuO оксиды таких металлов, как Cr, Al, Zn, Mg, Mn. Высокую активность Cu—Zn—Cr-катализаторов объясняют способностью CuO образовывать с ZnO и Cr_2O_3 тонкодисперсную систему. Образование и сохранению дисперсной формы Cu способствует, по мнению авторов [145], образующаяся цинкхромовая шпинель с дефектной структурой. Дефекты вызваны внедрением меди в междузлия решетки. Введение в состав катализатора хрома повышает его термоустойчивость.

Алюминий необходим для стабилизации каталитической активности. Известно [145], что металлическая медь и оксид цинка растворяются в аммиачно-карбонатном растворе с образованием аммиакатов по реакциям:



При 65—85 °C происходит разложение аммиачно-карбонатных комплексов Cu и Zn по единому механизму, связанному с образованием осадка солей основных карбонатов меди и цинка по реакциям:



Осадок основных карбонатов меди и цинка не нуждается в промывке. Заданное соотношение Cu и Zn легко обеспечивается на стадии приготовления исходных растворов.

Состав катализатора, % (масс.):

CuO	52	Cr_2O_3	17
ZnO	26	Al_2O_3	5

Основные характеристики:

Насыпная плотность, г/см ³	1,5
Пористость, %	18
Удельная площадь поверхности, м ² /г	Примерно 10

Аммиачно-карбонатные растворы (АКР) меди и цинка готовят в реакторах 2, 3 (рис. 3.23) растворением металлической меди и оксида цинка в аммиачно-карбонатном растворе при 25—40 °C.

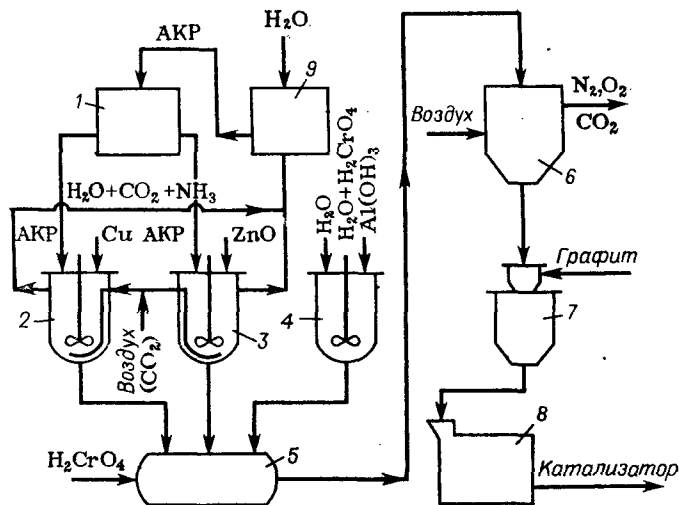
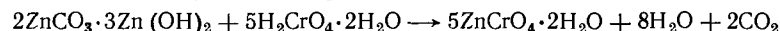
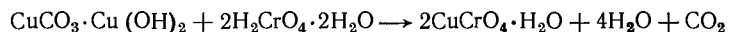
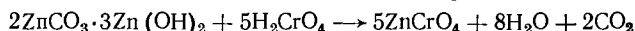
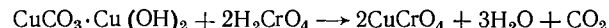


Рис. 3.23. Схема производства медьсодержащего катализатора синтеза метанола: 1 — мерник; 2—4 — реакторы; 5 — сушилка; 6 — электропечь; 7 — протирающее устройство; 8 — таблеточная машина; 9 — система улавливания

по реакциям (1), (2). Там же происходит разложение аммиачно-карбонатных комплексов при 80—90 °С. Завышение температуры раствора свыше 90 °С приводит к разложению образовавшихся основных карбонатов меди и цинка до их оксидов.

В реакторе 4 получают суспензию гидроксида алюминия в растворе хромовой кислоты при 70—80 °С. Хромовая кислота частично растворяет гидроксид алюминия, а оставшуюся часть разрушает и диспергирует. Суспензию соосажденных основных солей меди и цинка и суспензию гидроксида алюминия в растворе хромовой кислоты из реакторов 2—4 с помощью воздуха продавливают в вакуумную сушилку 5, где ее перемешивают при 80 °С. Туда же порциями поступает порошок щавелевой кислоты. При этом имеют место реакции:



Получающийся продукт представляет смесь карбонатов основных солей, оксалатов и хроматов меди и цинка, гидроксида алюминия и воды.

Массу сушат при перемешивании под вакуумом до остаточной влажности 8—10 % и прокаливают в электропечи 6 на воздухе при температуре примерно 300 °С. Прокаленную массу перемешивают с графитом [2 % (масс.)] и формуют в таблетки размером 4×6 мм. Выделяющиеся в процессе приготовления катализато-

ров NH_3 , CO_2 и пар с помощью системы улавливания 9 возвращают в технологический процесс, обеспечивая безотходность производства, близкую к полной.

Сульфованадат-диатомитовая контактная масса (СВД)

Катализатор предназначен для окисления SO_2 . Его выпускают в виде цилиндрических гранул размером 3,5×8 мм или в виде колец с наружным диаметром 10 мм, высотой 8—10 мм и внутренним диаметром 3,5 мм. СВД получают сухим смешением компонентов — природного диатомита с сулфо- или пиросульфованадатом калия [146].

Состав катализатора, % (масс.):

V_2O_5	6—7	SiO_2	56—62
K_2O	9—10	Сульфаты (в пересчете на SO_3)	18—19
CaO	2—3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, не более	5

Основные характеристики:

Пористость, %	20
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	3—4
Средний радиус пор, нм	200—300

Диатомит одного месторождения, используемый в качестве носителя, представляет собой крупнопористый материал (определяющие радиусы пор лежат в области 100—200 нм) с высоким (около 90 %) содержанием кремнезема и минимальным содержанием полуторных оксидов (примерно 1,5 % Fe_2O_3 и 3 % Al_2O_3).

Технология катализатора (рис. 3.24) сводится к следующему.

Диатомит подсушивают в аппарате КС 1 горячим воздухом при 120—150 °С до влажности 5—7 %. Затем его направляют в шаровую мельницу 5 через бункер 2. Технический оксид ванадия (V), содержащий не менее 80 % V_2O_5 , дробят в зубчатой дроб-

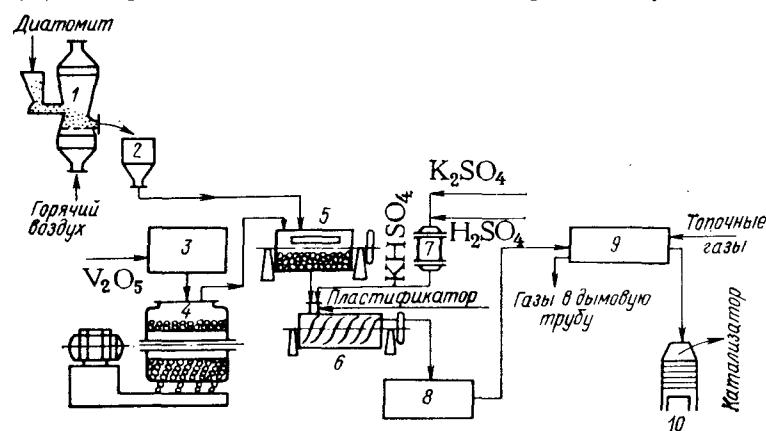
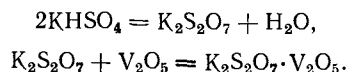


Рис. 3.24. Схема производства контактной массы СВД:

1 — сушилка с кипящим слоем; 2 — бункер; 3 — зубчатая дробилка; 4 — вибромельница; 5 — шаровая мельница; 6 — смеситель-гранулятор; 7 — реактор для получения бисульфата калия; 8 — сушилка; 9 — прокаливающая печь; 10 — вибросито

билке 3 до кусков размером 2—3 мм и далее в вибромельнице 4 до порошкообразного состояния (размер частиц 200 мкм). Смешение диатомита и оксида ванадия (V) производят в шаровой мельнице одновременно с тонким измельчением. Смесь компонентов поступает в аппарат 6, представляющий собой смеситель-гранулятор шнекового типа с экструзионным выдавливанием массы. В нем твердую фазу смешивают с раствором гидросульфата калия и гранулируют в присутствии пластификатора (стеариновая кислота и графит). Гидросульфат калия готовят в освинцованном реакторе 7 по реакции: $K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$. Гранулы, выходящие из гранулятора, содержат 26—30 % влаги. Их сушат в ленточной сушилке 8 (транспортере) примерно при 120 °С до влажности 22 %. Прокаливают катализатор в печи 9 барабанного типа за счет теплоты, получаемой от сжигания природного газа. Топочные газы и сырые гранулы проходят в печи противотоком. Температура газа на входе в печь составляет 580 °С, на выходе — не ниже 200 °С. В процессе прокаливания образуется пиросульфованадат калия по реакциям:



Образующийся $K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$ плавится при $t > 280$ °С и растворяется в избытке пиросульфата калия.

Степень превращения SO_2 , определенная в стандартных условиях ($t = 485$ °С; $V = 4000$ ч⁻¹; $C_{SO_2} = 10$ %), должна составлять не менее 86 %.

Качество природного диатомита в значительной степени зависит от места его залегания, что, в свою очередь, сказывается на активности катализатора СВД.

Повышение стабильности свойств катализатора, получаемого механическим смешением, достигается заменой диатомита на искусственный носитель — белую сажу, являющуюся отходом переработки фосфоритов на минеральные удобрения. Белая сажа представляет собой высокодисперсный порошок диоксида кремния с удельной площадью поверхности 30—150 м²/г (а. с. СССР 727208).

Получаемая на основе белой сажи контактная масса СВБ обладает высокой стабильностью свойств и активностью в широком интервале температур. Степень превращения SO_2 , определенная в стандартных условиях, составляет при 420 °С не менее 45 %, а при 485 °С — не менее 85 %.

Катализатор паровой (пароуглекислотной) конверсии углеводородных газов (ГИАП-16)

Катализатор состоит из оксидов никеля, алюминия, кальция, бария и др. [14]. Конверсию производят под давлением до 5 МПа. В данной контактной массе отсутствуют соединения кремния, что выгодно отличает ее от катализатора ГИАП-5, поскольку в усло-

виях конверсии кремнийсодержащие соединения выделяются из катализатора и оседают в трубопроводах, ухудшая их работу и вызывая аварийное состояние производства. ГИАП-16 более тугоплавкий, чем ГИАП-5, что дает возможность использовать его в более высокотемпературных процессах. Выпускают катализаторы марки А, где используют в качестве сырья оксид алюминия, и марки Б — на основе $Al(OH)_3$.

ГИАП-16 выпускают в виде цилиндрических колец серого или светло-серого цвета с размерами 15×6 мм. Состав катализатора, % (масс.):

NiO	23—26	BaO	0,6—1,2
Al ₂ O ₃	44—52	CaO	6—13
MgO	13—17		

Основные характеристики:

Насыпная плотность, г/см ³	1
Суммарная пористость, %	15—40
Удельная площадь поверхности, м ² /г	40

Катализатор производят восстановлением Ni из NiO. При конверсии с водяным паром углеводородного сырья, полностью очищенного от сернистых соединений, содержащего не менее 90 % (об.) CH_4 , при объемном отношении пара к газу 2,0÷2,2 : 1 и объемной скорости около 4000 ч⁻¹ остаточное содержание метана в сухом конвертированном газе не превышает 40 % при 500 °С и 4 % при 700 °С.

Схема производства сводится к следующим операциям. В горячем паровом конденсате при $t \approx 70\div90$ °С в течение 30 мин растворяют нитрат никеля и оксид бария. В шнековом смесителе ведут 15—20 мин сухое перемешивание дозированных количеств гидроксокарбоната никеля, прокаленного оксида магния и гидроксида либо оксида алюминия. Далее в смесителе поступают растворы нитрата никеля и оксида бария, и совместное перемешивание компонентов продолжается еще 50—60 мин.

Избыточную влагу из пасты удаляют, включая паровой обогрев. Общее количество воды в массе должно быть таким, чтобы смесь приобрела консистенцию сметаны. Это соответствует влажности пасты в пределах 30—35 %. Далее пасту сушат на ленточной сушилке 4—5 ч при 100—120 °С до остаточной влажности не более 5 % и прокаливают при 380 °С до полного разложения солей (~12—15 ч). Смесь оксидов помещают в смеситель, где увлажняют паровым конденсатом, взятым в количестве 70 % от массы порошка. Увлажненную шихту уплотняют на вальцах в пластины, которые дробят до размеров частиц около 1 мм и наконец прессуют в кольца.

Увлажненная шихта должна быть стаблетирирована не позднее чем через 1,5 ч с момента внесения воды во избежание начала процесса «схватывания» алюмината кальция, что приводит к резкому ухудшению качества катализатора. Спрессованные гранулы провяливают не менее 2—3 сут на воздухе, при этом идет частич-

ная гидратация алюмината кальция за счет влаги, внесенной на стадии смешения. Заключительными операциями являются гидротермальная обработка таблеток при 90 °С, сушка их на воздухе в течение 8—12 ч, далее 4—5 ч при 100—120 °С и прокатка при 380 °С на протяжении 5 ч. Скорость подъема температуры не должна превышать 50 °С в 1 ч. Общее время термообработки с учетом подъема температуры составляет 15—16 ч. Полученный катализатор отсеивают от мелочи и пыли.

ПЛАВЛЕННЫЕ И СКЕЛЕТНЫЕ КОНТАКТНЫЕ МАССЫ

Обе группы катализаторов получают сплавлением исходных составляющих при высоких температурах.

Общие сведения о плавленных катализаторах

Отдельные представители плавленных катализаторов, такие, как катализаторы синтеза и окисления аммиака, получили широкое распространение, другие, например металлокерамические контактные массы, только начинают находить применение. В целом, однако, их меньше используют в промышленности, чем осажденные, смешанные контактные массы и катализаторы на носителях [47]. Выпускают два типа плавленных катализаторов: металлические и окисные. Технология приготовления их сравнительно проста и сводится обычно к следующим операциям: приготовление шихты нужного состава, расплавление компонентов, формование либо охлаждение расплава и дробление массы до требуемых размеров [51].

Металлические катализаторы выпускают в виде сеток, спиралей, стружки, мелких кристаллов, сфер, полученных при разбрызгивании или распылении расплава в охлаждающую жидкость. Так, платиновые катализаторы окисления аммиака применяют в виде проволоочной сетки [14], а никелевые катализаторы гидрирования жиров используют иногда в виде стружки. Применен серебряный катализатор окисления метанола до формальдегида в виде сеток и мелких зерен (кристаллов). Металлическую проволоку получают на протяжных машинах, стружку — на фрезерных станках. Условия проведения процесса плавления в значительной степени определяют качество получаемых контактов. Технология металлических плавленных контактов сводится к составлению сплава нужного состава. Для увеличения удельной площади поверхности сплав подвергают дополнительной обработке. Плавленный никелевый катализатор гидрирования можно активировать либо анодным окислением, либо окислением гипохлоридами [47]. Платиновые сетки в условиях окисления NH_3 активируются самопроизвольно, так как в результате катализа поверхность проволоки разрыхляется и площадь ее увеличивается в течение первых двух-трех дней работы в десятки раз. Одновременно катализатор теряет механическую прочность.

Платиновый сетчатый катализатор окисления аммиака

Сплавы платины с некоторыми металлами платиновой группы (Pd, Rh) являются непревзойденными катализаторами для избирательного окисления аммиака в оксид азота [14]. Их используют в виде сеток разных размеров, благодаря чему создается большая поверхность катализатора в конвекторе при относительно малом расходе платины. Обычно применяют сетки с диаметром проволоки 0,045—0,09 мм.

Площадь сетки, не занятая проволокой, составляет примерно 50—60 % общей площади. При изготовлении сеток из проволоки другого диаметра число сплетений изменяют таким образом, чтобы свободная площадь сетки оставалась в указанных пределах.

Платиновые катализаторы имеют сравнительно большую рабочую площадь поверхности, которая складывается из площади поверхности всех нитей сетки, приходящихся на массу 1 м² сетки катализатора. Так, при диаметре платиновой проволоки, равном 0,09 мм, и числе сплетений (отверстий) в 1 м² $1024 \cdot 10^4$ исходная площадь поверхности составляет $2 \cdot 3,14 \cdot 0,009 \sqrt{1024} = 1,809 \times 10^4$ м² для 1 м² сетки. В процессе работы катализатора в контактном аппарате фактическая площадь поверхности проволоки возрастает в десятки раз, однако все расчеты ведут на исходную поверхность. В табл. 3.3 дана характеристика некоторых катализаторных сеток, используемых в промышленности [14].

Платина, предназначенная для изготовления катализатора, не должна содержать железо, так как в присутствии даже 0,2 % Fe значительно снижается выход оксида азота. Чистая платина при высоких температурах быстро разрушается, и ее мельчайшие частички уносятся с потоком газа. При добавлении родия катализатор становится более устойчивым в условиях эксплуатации при повышенной температуре. Введение в сплав палладия приводит к небольшому снижению механической прочности катализатора, однако его активность проявляется при несколько пониженных температурах.

Таблица 3.3

Характеристика катализаторных сеток

Диаметр проволоки, мм	Число сплетений на 1 м ² сетки ($n \cdot 10^4$)	Масса 1 м ² сетки, г	Площадь поверхности нитей на 1 м ² сетки, м ²	Свободная площадь, %	Свободный объем, %
0,05	3600	505	1,884	49,0	72,9
0,06	1024	389	1,206	65,3	69,8
0,07	1024	529	1,407	60,2	64,8
0,09	1024	876	1,810	50,7	54,8

В СССР наибольшее распространение получили катализаторные сетки следующего состава, % (масс.): Pt — 92,5; Pd — 4; Rh — 3,5 (для работы при атмосферном давлении); Pt — 92,5; Rh — 7,5 (для работы при повышенном давлении). Эти сетки обладают высокой активностью, избирательностью, имеют хорошую механическую прочность и в короткий срок легко поддаются регенерации.

Платиновые катализаторы чувствительны к некоторым примесям, содержащимся в исходном газе. Так, наличие в газе 0,00002 % PH_3 снижает степень конверсии до 80 %. Менее сильными ядами являются H_2S , пары ацетилена, смазочных масел, оксиды железа и другие вещества. Регенерируют сетки, обрабатывая их 10—15 % раствором HCl при 60—70 °C в течение 2 ч. Затем сетки тщательно промывают дистиллированной водой, сушат и прокаливают в пламени водорода. В процессе работы изменяется физическая структура сеток и уменьшается механическая прочность сплава, что увеличивает потери металла и сокращает срок службы катализатора.

Железные катализаторы синтеза аммиака

Катализаторами, применяющимися в промышленности для синтеза NH_3 , обычно служат восстановленные оксиды железа. Наибольшее распространение в настоящее время получили катализаторы с тремя (Al_2O_3 , CaO , K_2O), четырьмя (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , K_2O) и пятью (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , K_2O) промоторами. Все они близки по активности, а устойчивость их по мере усложнения промотирующих добавок несколько возрастает, следовательно, растет и срок службы. Содержание промотирующих и примесных компонентов лимитируют. Так, содержание Al_2O_3 рекомендуется в пределах 3—4 %. При содержании 2 % Al_2O_3 резко уменьшается устойчивость катализатора, а при 6 % Al_2O_3 снижается активность. Оптимальное содержание K_2O составляет 0,7—1,7 % [147]. Собственно катализатором служит пористое железо, полученное восстановлением Fe_3O_4 при 300—400 °C. Оно имеет кристаллическую (кубическую) структуру, присущую магнетиту, но без атомов кислорода; атомы Fe в нем энергетически неуравновешены. Создаваемое такими атомами энергетическое поле и определяет активность катализатора. Однако при температурах синтеза NH_3 происходит рост кристаллов Fe, вследствие чего уменьшаются количество неуравновешенных атомов и поверхность катализатора.

Действие Al_2O_3 в качестве активатора заключается в том, что он отделяет кристаллы Fe друг от друга тонкой пленкой и тем самым препятствует их срастанию и уменьшению числа активных центров катализатора. Al_2O_3 имеет такую же кристаллическую структуру, как и Fe_3O_4 , но поскольку он не восстанавливается до металла, то не принимает участия в росте кристаллов. Вместе с тем Al_2O_3 обладает и нежелательным свойством — способен удер-

живать на своих поверхностных кислотных центрах аммиак, что снижает эффективность катализатора. Для устранения отрицательного действия Al_2O_3 к катализатору добавляют K_2O , который нейтрализует кислотные центры, снижает работу выхода электрона железа и повышает удельную каталитическую активность. Количество вводимого K_2O должно быть пропорционально содержанию Al_2O_3 . Нужно учитывать, что ввиду сильного минерализующего действия добавка K_2O значительно снижает удельную площадь поверхности катализатора.

Введение SiO_2 понижает активность катализатора; при одновременном же добавлении SiO_2 и CaO (MgO) активность немного возрастает.

Широкое распространение получил катализатор СА-1. Невосстановленный катализатор имеет следующий состав, % (масс.) [14]:

Fe_3O_4	64—54	Al_2O_3	3—4	MgO	До 0,7
FeO	29—36	CaO	2—3	SiO_2	До 0,7
K_2O	0,7—1				

Основные характеристики:

Размер зерен, мм:	
гранулированных	3—5
дробленых	7—10 и 10—15
Истинная плотность, г/см ³	4,8
Пористость, %	10—30
Преобладающий радиус пор, нм	11—13
Удельная площадь поверхности, м ² /г	10—15

Стадии производства: плавление железа с последующим введением промоторов; охлаждение расплава; дробление и рассев контактной массы; восстановление азотно-водородной смесью. Для приготовления катализатора используют специальное технически чистое малоуглеродистое железо, содержащее в несколько раз меньше примесей, чем малоуглеродистые марки стали.

Плавку ведут в индукционной печи 4 (рис. 3.25), в тигель которой загружают около 150 кг сырья. Мощность печи составляет примерно 100 кВт при номинальном токе генератора 150 А. Плавление железа длится 1,5 ч при 1600 °C. В процессе плавки в печь вводят промоторы — Al_2O_3 и SiO_2 . Образующийся шлак вручную удаляют с поверхности металла. Расплав по желобу выливают в окислительный тигель 7, представляющий собой цилиндрический аппарат ($\varnothing = 1600$ мм; $H = 600$ мм) с водяной рубашкой. Тигель футерован магнезитовым кирпичом. Вверху аппарата имеется конической формы водоохлаждаемый колпак с люком для загрузки промоторов. Окисление происходит при 1600—2000 °C в течение получаса, к поверхности расплавленного металла непрерывно поступает кислород под давлением 0,04—0,08 МПа. При окислении расплава в него вводят CaO в виде мела или строительной извести и K_2CO_3 (99 %-й).

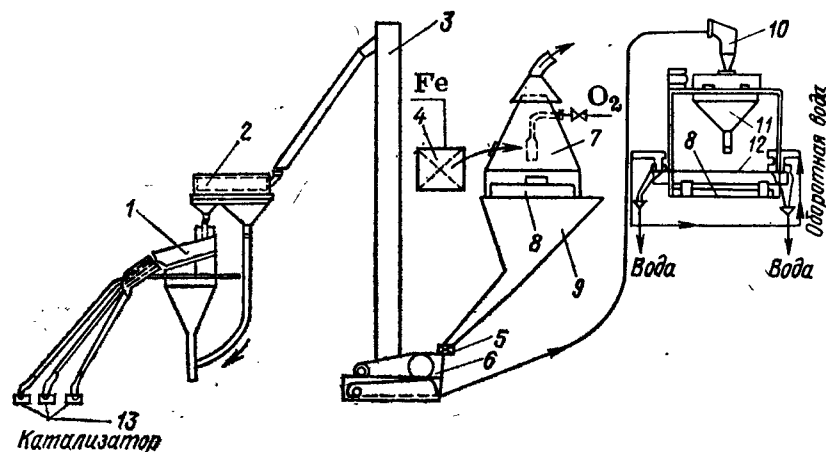


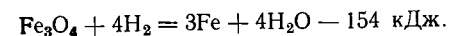
Рис. 3.25. Схема производства катализатора синтеза аммиака СА-1:

1 — гиравационное сито; 2 — обкаточный барабан; 3 — элеватор; 4 — индукционная печь; 5 — ручной питатель; 6 — комбинированная дробилка; 7 — окислительный тигель; 8 — охлаждающий противень; 9 — бункер; 10 — циклон; 11 — бункер катализаторной мелочи; 12 — электродуговая печь; 13 — тара для готового катализатора

Плав катализатора по желобу выливают в противень 8, охлаждаемый оборотной водой. Дно противня предварительно засыпают равномерным слоем катализаторной мелочи толщиной в 3—5 см. Охлажденный катализатор через бункер 9 и ручной питатель 5 поступает в комбинированную дробилку 6, составленную из щековой и валковой дробилок. Полученные зерна неправильной формы элеватором 3 подают в обкаточный барабан 2 с целью частичной обкатки и отсева катализаторной мелочи (фракция 4 мм). Фракционный рассев катализатора производят на гиравационном сите 1. Крупные частицы (более 15 мм) с гиравационного сита по соответствующей течке поступают на валковую дробилку для повторного дробления. Частицы менее 5 мм используют для насыпки в окислительный тигель, а также переплавляют в электродуговой печи 12. Пыль и мелочь катализатора из бункера обкаточного барабана 2, гиравационного сита 1 пневмотранспортом подают в циклон 10, далее самотеком — в бункер 11 и по течкам — в электродуговую печь 12, электроды которой охлаждают оборотной водой. Электроплавку ведут 3 ч при 1600—1800 °С. Для получения заданного количества FeO в катализаторе в печь добавляют обрезки железа [148]. Полученный плав охлаждают на противне 8, откуда он поступает на дробление и сортировку.

Гранулированный катализатор получают при протекании расплавленной массы через отверстие в желобе; капли расплава, попадая в охлаждающую жидкость, приобретают форму сфероидов. Основу невосстановленного катализатора синтеза аммиака составляет магнетит (около 90 %) с некоторым избытком FeO.

Активность катализатора, его структура и состав поверхности в значительной степени определяются условиями восстановления:



Восстановление производят обычно азотно-водородной смесью в колонне синтеза или в специальном аппарате. При постепенном нагревании процесс начинается с медленного индукционного периода, сопровождающегося образованием зародышей новой фазы. Автокаталитический период начинается с 415—425 °С и заканчивается при 450—460 °С. Он характеризуется появлением новой фазы (α -Fe) и выделением большого количества паров воды. В последнем периоде (довосстановление катализатора) идет восстановление оставшейся незначительной части оксидов железа и удаление хемосорбированной и конституционной воды из промоторов. При 500—520 °С восстановление катализатора заканчивается.

Катализатор используют для синтеза аммиака под давлением 30 МПа, при 450—550 °С, объемной скорости 10 000—30 000 ч⁻¹. Степень превращения азотно-водородной смеси в этих условиях составляет 10—16 %. Срок службы в колонне предкатализа — 4—8 мес, в колонне синтеза — 2—4 года. Катализатор не регенерируют.

Скелетные катализаторы

Скелетные катализаторы используют в процессах гидрирования сахаров, жиров, фурфурола, многоядерных хинонов и т. д. Кроме того, они являются составной частью электродов низкотемпературных топливных элементов, предназначенных для преобразования химической энергии в электрическую [142, 149]. Материалами для получения скелетных контактов служат двух- или многокомпонентные сплавы каталитически активных металлов с такими веществами, которые можно частично или полностью удалить при обработке растворами сильных электролитов, отгонке в вакууме или других операциях, основанных на различии их физико-химических свойств. По мере удаления из сплава растворимых компонентов происходит перегруппировка атомов остающегося металла в свойственную ему кристаллическую решетку. Так, при выщелачивании Al из Ni—Al-сплава атомы никеля перестраиваются в кубическую гранцентрированную решетку. После удаления из сплава растворимого (например, в щелочи) компонента получается почти чистый активный металл в виде мельчайшего порошка [150]. К каталитически активным относятся переходные металлы; к неактивным — сера, фосфор, алюминий, кремний, магний, цинк и ряд других веществ.

Наиболее распространены катализаторы из сплавов никеля с алюминием. Они отличаются высокой активностью, простотой приготовления, хорошей теплопроводностью и высокой механической прочностью. Эти катализаторы пиррофорны, поэтому их

хранят, транспортируют и работают с ними под слоем жидкости (вода, спирт, метилциклогексан и другие).

В промышленности используют два типа скелетных никелевых катализаторов — катализатор Бага и никель Ренея (пат. США 1563787, 1628191, 1915473). Оба получают из сплава Ni с Al, однако, если никель Ренея представляет собой мелкодисперсный порошок, состоящий из чистого никеля, то катализатор Бага — кусочки никель-алюминиевого сплава (65—75 % Ni и 35—25 % Al).

Исходные сплавы получают чаще всего пирометаллургическими способами — сплавлением компонентов или алюмотермией. В последнее время используют методы порошковой металлургии — спекание предварительно спрессованных смесей никелевых и алюминиевых порошков в восстановительной или инертной атмосфере при 660—700 °С. Реакции между двумя твердыми телами с образованием новой твердой фазы включают процесс диффузии, поскольку реагирующие вещества разделяются образующимся продуктом реакции [147]. Реагирующие вещества сохраняют постоянную активность с обеих сторон реакционной поверхности раздела фаз, в связи с чем скорость переноса материала определяется скоростью нарастания толщины диффузионного слоя продукта и выражается формулой

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{BD}{\delta}. \quad (3.48)$$

Здесь δ — толщина диффузионного слоя продукта; τ — время; D — коэффициент диффузии; B — постоянная.

Из различных типов печей, пригодных для получения сплава, лучшими являются высокочастотные печи с автоматическим перемешиванием компонентов, позволяющие получать катализатор высокого качества.

Для получения активных катализаторов большое значение имеют способ приготовления и состав сплава. При изготовлении никелевого катализатора наиболее приемлемы сплавы, содержащие от 40 до 60 % (масс.) активного металла. Повышение содержания никеля более 60 % затрудняет разложение сплава щелочью.

Начальные стадии производства для катализатора Бага и никеля Ренея одинаковы; расплавляют Al примерно при 660 °С, повышают температуру до 900—1200 °С и выдерживают расплав при этой температуре некоторое время, необходимое для удаления из металла газов и солей. Далее в расплав вносят никель, при этом температура поднимается до 1900 °С за счет теплоты образования сплава. В процессе сплавления металлов наблюдается смещение их внешних электронных уровней, с чем связывают промотирующий эффект вводимой добавки (Al). Особое внимание должно быть обращено на правильный выбор условий охлаждения сплава. При медленном остывании образуется мелкокристаллическая структура, что способствует получению (после удаления Al)

каталитически активного металла в высокодисперсном состоянии. Быстрое же охлаждение благоприятствует образованию крупнокристаллической структуры сплава.

Полученный сплав состоит из Ni_3Al , NiAl , Ni_2Al_3 , NiAl_3 . Считают, что наиболее активные катализаторы дают соединения NiAl_3 и Ni_2Al_3 . Формирование катализатора из Ni_2Al_3 идет через так называемую скелетную стадию. Часть скелета распадается с образованием мелких частиц никеля. Катализатор же из NiAl_3 формируется по растворо-осадительному механизму. В этом случае вместо бидисперсного конгломерата из Ni и недоразрушенного Ni_2Al_3 получается широкий набор частиц различных диаметров.

Охлажденный катализатор подвергают дроблению. При равных соотношениях Ni и Al сплав хрупок и легко измельчается. С повышением содержания Ni он становится более прочным и дробится с трудом. Для катализатора Бага сплав дробят на куски размером 3—5 мм, для никеля Ренея — до мелкой крошки.

Никель Ренея в промышленных условиях получают в открытых аппаратах, снабженных мешалкой и паровой рубашкой [47]. В аппарат заливают 20—30 % раствор NaOH в количестве, превышающем теоретически требуемое для растворения алюминия, постепенно вносят измельченный сплав, включают мешалку и ведут процесс выщелачивания при 120 °С, поддерживая постоянным объем реагентов. Повышение температуры выщелачивания до 160 °С приводит к увеличению степени дисперсности никеля Ренея. С ростом температуры выщелачивания удельная площадь поверхности катализаторов из NiAl_3 монотонно понижается, а из Ni_2Al_3 , наоборот, увеличивается, достигая максимального значения при 100 °С [151]. О количестве выщелоченного алюминия судят по объему выделившегося водорода:



Пересчет на сухой газ при нормальных условиях проводят по формуле:

$$v_0 = v_t \cdot 273 (P - P_{\text{H}_2\text{O}}) / [760 (373 + t)]. \quad (3.49)$$

Здесь v_0 и v_t — объемы сухого водорода, приведенные к нормальным условиям и условиям опыта соответственно; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление паров воды при температуре t .

Количество выщелоченного алюминия определяют по формуле:

$$G = 0,288 v_t (P - P_{\text{H}_2\text{O}}) / (273 + t). \quad (3.50)$$

Если исходный сплав содержит C % алюминия, то степень выщелачивания x (%) равна:

$$x = 28,8 v_t (P - P_{\text{H}_2\text{O}}) / [CG_{\text{сп}} (273 + t)]. \quad (3.51)$$

Здесь $G_{\text{сп}}$ — количество сплава, взятое на выщелачивание.

Активность скелетных катализаторов связана с наличием в них водорода в физически адсорбированном и растворенном

состояниях [152]. Содержание водорода зависит от температуры выщелачивания:

Температура выщелачивания, °С	50	80	100
Объем H_2 , см ³ на 1 г катализатора	470	160—170	140

Активность, селективность и устойчивость катализаторов зависят от состояния адсорбированного ими водорода. Важную роль при этом играет выбор метода сушки легкоокисляющихся катализаторов, в частности скелетного никеля. Рекомендуется тщательная отмывка катализаторов от воды метанолом или другими спиртами алифатического ряда. Наилучшей является сушка катализаторов от воды при низких давлениях и температурах.

После прекращения выщелачивания большую часть раствора сливают, осадок отмывают от щелочи и в виде водной суспензии переводят в специальную емкость. В последнюю добавляют минеральное масло, и полностью удаляют воду нагреванием в вакууме. Готовый катализатор хранят и транспортируют в виде масляной суспензии. Регенерацию никеля Ренея не производят, срок службы этого катализатора невелик; он быстро отравляется сернистыми, кислородными и азотистыми соединениями. Катализатор Бага можно регенерировать дополнительным выщелачиванием Al . На скелетных никелевых контактах процессы идут примерно при 100—120 °С и давлении от 2 до 8 МПа в жидкой фазе. Широкие возможности для оптимизации характеристик катализатора Бага, никеля Ренея дает расширение ассортимента благородных компонентов исходных сплавов.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ГЛИН, ЦЕОЛИТОВ, ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Природные катализаторы и их активация

В качестве природных катализаторов для ряда процессов (крекинг, этерификация, полимеризация, производство серы из сернистых газов и другие) могут быть использованы боксит, кизельгур, железная руда, различные глины [153]. Природные катализаторы дешевы, технология их сравнительно проста. Она включает операции размола, формовки гранул, их активацию. Применяют различные способы формовки (экструзию, таблетирование, грануляцию на тарельчатом грануляторе), пригодные для получения гранул из порошкообразных материалов, увлажненных связующими. Активация исходного сырья заключается в удалении из него кислых или щелочных включений длительной обработкой раствором щелочи или кислоты при повышенных температурах. При активации, как правило, увеличивается площадь поверхности контактной массы.

Наибольшее применение в промышленном катализе нашли природные глины: монтмориллонит, каолинит, бейделлит, бенто-

ниты и др. Они представляют собой смеси различных алюмосиликатов и продуктов их изоморфных замещений, а также содержат песок, известняк, оксиды железа, слюду, полевые шпаты и другие примеси. Некоторые природные алюмосиликаты, например каолин, обладают сравнительно высокой каталитической активностью в реакциях кислотно-основного катализа уже в естественном виде, после сушки и прокаливания. Большинство других требует более глубокой предварительной обработки кислотой при соответствующих оптимальных условиях (температура, концентрация кислоты, продолжительность обработки). В активированных глинах возрастает содержание SiO_2 , а количество Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 уменьшается. Часто для уменьшения потерь алюминия в глинах к активирующему раствору добавляют соль алюминия. При химической обработке повышается кислотность глин, происходит образование дополнительных пор, увеличивается общая пористость и удельная площадь поверхности.

Более ускоренная инактивация при эксплуатации природных глин, по сравнению с синтетическими алюмосиликатами, объясняется наличием в первых неудаленных щелочных включений, которые при температурах реакции выплавляются на поверхность и отравляют ее. Инактивация слабее в реакциях, протекающих при сравнительно низких температурах (например, полимеризация, алкилирование и другие).

Ниже рассмотрена технология природного активированного катализатора из бентонитовых глин (Асканского месторождения Грузинской ССР). Глина содержит, % (масс.):

SiO_2	64,8	MgO	5,3
Al_2O_3	24,7	SO_3	0,2
CaO	2,4	Na_2O	0,5
Fe_2O_3	2,7		

Процесс производства катализатора включает следующие основные операции: подготовку глины к активации, активацию ее серной кислотой, промывку активированной глины, фильтрование и пластическую обработку катализаторной массы, гранулирование, сушку и прокалку [154]. Сырую глину подсушивают до содержания влаги 10—15 % в камерных сушилках 1 (рис. 3.26) и подают ковшовым элеватором 2 в реактор 3 на активацию. Активацию осуществляют 13 %-й H_2SO_4 , которую предварительно закачивают в реактор 3 в количестве 60 % моногидрата от массы абсолютно сухого вещества активируемой глины. Температура активации составляет 100—102 °С, время 6 ч. Глина и кислота непрерывно перемешиваются пропеллерной мешалкой. Температуру поддерживают острым паром, подаваемым в реактор.

После активации глину промывают водой методом декантации в емкости 4. Время отстаивания — 12—16 ч. Требуется 5—6 декантационных циклов. Содержание SO_4^{2-} в отходящих промывных

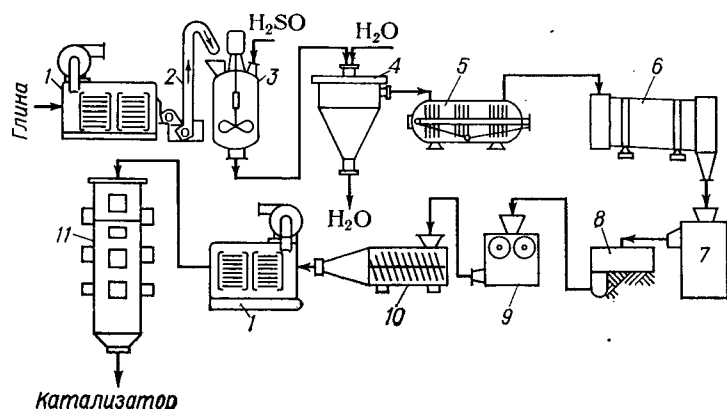


Рис. 3.26. Схема производства катализатора из бентонитовых глин:

1 — камерные сушилки; 2 — ковшевой элеватор; 3 — реактор с мешалкой; 4 — емкость для промывки; 5 — фильтр-пресс; 6 — барабанная сушилка; 7 — мельница; 8 — бегуны; 9 — валковая машина; 10 — гранулятор; 11 — шахтная печь

водах при многократной промывке свежими порциями воды вычисляют по формуле:

$$C_R = C_H / (1 + N)^n. \quad (3.52)$$

Здесь C_H и C_K — начальная и конечная концентрации SO_4^{2-} в суспензии, г/л; N — отношение объема промывочной воды на одну декантацию к объему суспензии; n — число декантаций.

Промытую суспензию отфильтровывают на фильтр-прессе 5 и с содержанием влаги 55—58 % направляют на блок сухих операций.

Гранулирование катализаторной массы в таблетки возможно при влажности ее 47—49 %. Для этой цели $1/4$ часть массы, снимаемой с фильтр-пресса, подсушивают в сушильном барабане 6, истирают в мельнице 7 и смешивают в бегунах 8 с оставшейся влажной частью. Для обеспечения однородности и пластичности смесь глины и порошка растирают в бегунах в течение 20 мин, после чего дополнительно пластифицируют на валковой машине 9. Далее массу формуют на грануляторе 10, вмазывая ее в перфорированный барабан и выталкивая полученные гранулы сжатым воздухом. Таблетки подсушивают в камерных сушилках 1 до содержания влаги 10—14 % и прокачивают 20—22 ч в шахтной печи 11 при 630—650 °С в среде дымовых газов, полученных от сжигания крекинг-газа. Остаточная влажность катализатора — 0,06—0,8 %.

Катализатор используют для крекинга тяжелого сырья. Его химический состав, % (масс.):

Al_2O_3	18,5	MgO	2,6
SiO_2	74,6	SO_4^{2-}	0,5
Fe_2O_3	21	Na_2O	0,4
CaO	11		

Насыпная плотность — 0,763 г/см³; выход [% (масс.)]: дистиллята — 80,4; бензина — 28,7; газа — 13,1; кокса — 5,9.

На основе рассмотренной технологии предложен метод получения частиц катализатора микросферической формы [155]. Для этой цели часть активированной глины после промывки и отжима на фильтр-прессе высушивают и в виде сухого порошка смешивают с оставшейся влажной частью таким образом, чтобы полученная масса имела влажность примерно 42 %. Массу уплотняют перетиркой на валковой машине, разводят водой до образования жидкой суспензии, содержащей около 70 % влаги, и направляют в верхнюю часть распылительной сушилки. Туда же поступают топочные газы, имеющие температуру 400—500 °С.

Сушильная камера имеет диаметр 80 см и высоту 12 м. Поток распыленной суспензии вместе с потоком дымовых газов движется в колонне в направлении сверху вниз. Скорость движения примерно 0,2 м/с. Полученные гранулы отсеивают от пыли.

Цеолитные катализаторы

Цеолитные катализаторы в различных поливалентных катионных (или декатонированных) формах используют для проведения реакций органического и неорганического цикла: крекинг, гидрокрекинг, изомеризация, алкилирование, гидрирование, дегидрирование, окисление и т. д. В некоторых случаях они проявляют высокую активность без добавок промоторов, а в других — при нанесении на них активных компонентов. Цеолитные катализаторы термически стабильны, устойчивы по отношению к таким контактным ядам, как сернистые и азотсодержащие соединения, металлы, не вызывают коррозии аппаратуры. Развитая поверхность (до 800 м²/г), способность к катионообмену и высокая механическая прочность цеолитов позволяют использовать их в качестве носителей каталитически активной массы.

Все природные и большинство синтетических цеолитов представляют собой кристаллические алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор, заполненных в обычных температурных условиях молекулами воды. При осторожном нагревании цеолиты выделяют водяной пар, при этом сами не разрушаются. Отсюда их название, состоящее из греческих слов «цео» и «лит» — «кипящие камни».

Скелет цеолитов имеет каркасную структуру с относительно большими сотообразными полостями, которые сообщаются окнами малых размеров, так что все полости связаны между собой. В 1 г цеолита имеется около $3 \cdot 10^{20}$ полостей.

Наибольшее значение в катализе имеют кристаллические алюмосиликатные цеолиты типа А, X, Y с прочным трехмерным скелетом. Общую формулу цеолитов можно представить в виде $Me_{2/n} O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где n — валентность катиона металла Me; x — число молей SiO_2 ; y — число молей воды. Величина x

в значительной степени определяет структуру и свойства цеолитов. В цеолите типа А значение x близко к 2; в цеолитах типа Х — изменяется от 2,2 до 3; в цеолитах типа Y — от 3,1 до 5,0; в синтетическом мордените достигает 10. Для каталитических процессов используют цеолиты с $x = 2,8 \div 6,0$ [156]. При различных условиях синтеза цеолитных катализаторов (химический состав кристаллизующей массы, параметры кристаллизации, природа катиона) можно в широких пределах изменять значение x [157]. Так, низкокремнистые катализаторы ($x = 1,9 \div 2,8$) синтезируют в сильнощелочной среде, а в качестве источника кремнезема используют силикат натрия. Для получения высококремнистых цеолитов применяют более реакционноспособные золи или гели кремниевой кислоты, а синтез проводят в менее щелочной среде.

При синтезе цеолиты получают обычно в Na^+ -форме. Эти катионы могут быть обменены на эквивалентные количества других с образованием различных ионообменных модификаций, имеющих разнообразные каталитические свойства. Для каждого типа цеолита сечения пор и их входные отверстия (окна) имеют молекулярные размеры и являются строго постоянными [158]. Это позволяет достичь высокой селективности катализатора. Так, с помощью цеолитов удается дегидрировать бутиловый спирт из его смеси с изобутиловым или гидрировать олефины из их смеси с изоолефинами. Ниже приведена характеристика пористой структуры некоторых цеолитов:

Цеолит	LiA	NaA	KA	CaA	NaX (NaY)	CaX (CaY)
Диаметр полости, нм	1,2	1,1—1,2	1,1	1,1	1,1—1,3	1,1—1,3
Размер окон, нм	0,4	0,4	0,3	0,5	Примерно 0,9	Примерно 0,8

Синтетические цеолиты можно получить гидротермальным синтезом в виде кристаллов с размерами порядка микрона. Синтез цеолитов в Na^+ -форме сводится к осаждению щелочного алюмосиликата с последующей его кристаллизацией [112].

Принципиальная схема приготовления гранулированных цеолитов сводится к следующим операциям: приготовление рабочих растворов (кремнезема, алюмината натрия, NaOH , KOH и др.), осаждение алюмосиликагидрогеля, кристаллизация гидрогелей в щелочной среде, промывка, формовка, термообработка.

В качестве сырья используют силикат-глыбу, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и NaOH . Гидроксид алюминия растворяют в кипящем растворе NaOH . Полученный алюминат натрия доводят до рабочей концентрации водой. Силикат-глыбу разваривают в автоклаве острым паром (см. стр. 106), раствор жидкого стекла разбавляют водой для получения требуемой концентрации.

Смесь растворов силиката и алюмината натрия поступает в смеситель 1 (рис. 3.27), где при интенсивном перемешивании коагулирует с образованием рыхлого гелеобразного осадка алюмосиликагидрогеля. Гидрогель кристаллизуют в кристаллизаторе 2.

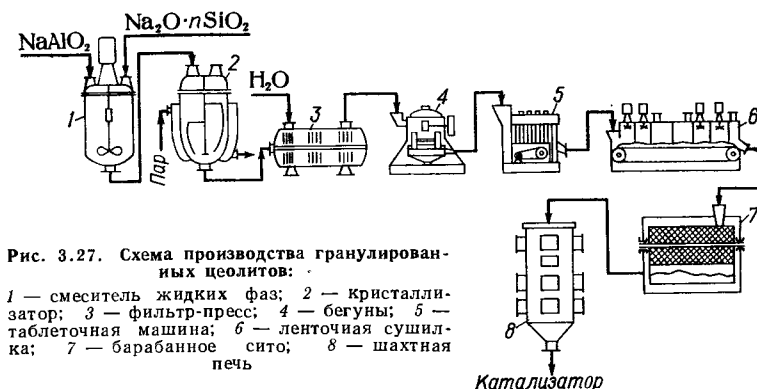


Рис. 3.27. Схема производства гранулированных цеолитов:

1 — смеситель жидких фаз; 2 — кристаллизатор; 3 — фильтр-пресс; 4 — бегуны; 5 — таблеточная машина; 6 — ленточная сушилка; 7 — барабанное сито; 8 — шахтная печь

Катализатор

При получении цеолита типа А температура в кристаллизаторе составляет $80\text{—}90^\circ\text{C}$, а время — 6 ч; для цеолита типа Х требуются температура порядка $95\text{—}100^\circ\text{C}$ и время — 12 ч. Кристаллизатор обогревают глухим или острым паром. Важнейшими факторами в процессе кристаллизации при получении Na -цеолита являются следующие: концентрация щелочи (NaOH или KOH) в реакционной среде, молярные отношения реагирующих компонентов и формула состава алюмосиликагидрогеля, которую принято выражать оксидами: $a\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Осадок отделяют от маточного раствора в фильтр-прессе 3, отмывают от избытка щелочи водой. Частицы осадка имеют размер от 1 до 15 мкм.

В бегунах 4 цеолит замешивают с каолиновой или бентонитовой глиной, взятой в количестве $15\text{—}20\%$ от массы осадка. Время замеса колеблется в пределах 30—40 мин. Требуемая для грануляции консистенция пасты, получающейся в бегунах, должна соответствовать примерно 35 %-й влажности.

В таблеточной машине 5 получают гранулы требуемых размеров, сушат в ленточной сушилке 6 при $120\text{—}150^\circ\text{C}$. Мелочь и пыль, отсеянную от сухих гранул в барабанном вращающемся сите 7, направляют на повторный замес. Гранулы прокаливают во вращающейся или шахтной печи 8 при $575\text{—}650^\circ\text{C}$ в течение 6—24 ч. В процессе прокаливания цеолит приобретает требуемую механическую прочность и термическую устойчивость.

Введение связующего ухудшает кинетические характеристики цеолита, вследствие сокращения доли полезного объема пор. В связи с этим разработана технология цеолитов без связующего [112], по которой кристаллы срачивают в агломераты; промежутки между последними образуют вторичную пористую структуру. Порошкообразный каолин и гидрокарбонат натрия поступают через дозаторы в бегуны 1 (рис. 3.28), где смешиваются с одновременным увлажнением в течение 30—40 мин до получения однородной массы.

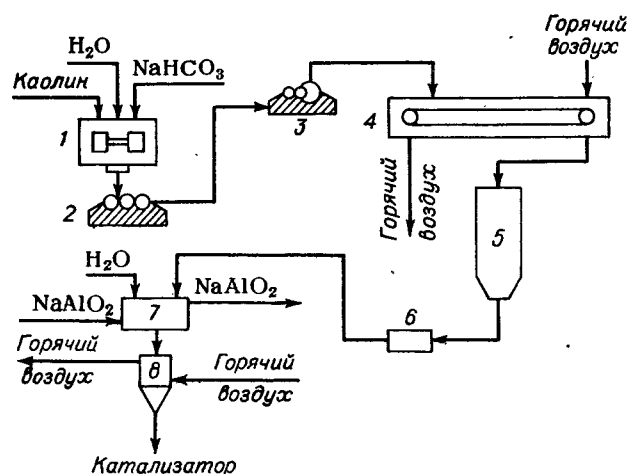


Рис. 3.28. Схема производства гранулированного цеолита, не содержащего связующего: 1 — бегуны; 2 — вальцы; 3 — формовочная машина; 4 — ленточная сушилка; 5 — шахтная печь; 6 — сито; 7 — вращающийся кристаллизатор; 8 — бункер-сушилка

Смесь из бегунов направляют на вальцы 2 для окончательного перетирания и далее в формовочную машину 3. Наилучшее гранулирование достигается при влажности массы 33—34 %. Сырые гранулы высушивают на ленточной сушилке 4 до остаточной влажности 15—17 %, прокаливают примерно при 600 °С в течение 12—24 ч в шахтной печи 5 и отсеивают от крошки и пыли на барабанном сите 6.

Содержащиеся в исходном каолине минералы в результате термической амортизации образуют алюмосиликат — метакаолин. Соотношение SiO_2 к Al_2O_3 в метакаолине соответствует соотношению этих компонентов в цеолитах типа А.

После смешения метакаолина с NaHCO_3 образуется алюмосиликат натрия, почти полностью переходящий при кристаллизации во вращающемся кристаллизаторе 7 в цеолит А. Вращение кристаллизатора улучшает обработку гранул и уменьшает опасность их слипания или старения. Через кристаллизатор циркулирует горячий щелочной раствор алюмината натрия. Температура процесса кристаллизации 95—100 °С. Далее гранулы промывают до значения рН отходящей воды около 11,5, выгружают в бункер-сушилку 8, где избыток воды стекает через сетчатое внутреннее днище, а цеолит высушивают, продувая горячий воздух или топочные газы.

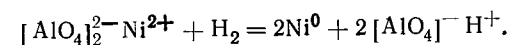
Цеолит типа Y, используемый в качестве компонента катализатора крекинга, получают на основе концентрированного золь SiO_2 , раствора силиката натрия или мелкодисперсного кремнезема [20]. Последний осаждают из раствора силиката натрия раствором аммонийных солей $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ или $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. Полученную суспензию кремнезема промывают пятикратным (в рас-

чете на SiO_2) количеством воды, отжимают на вакуум-фильтре до влажности 70÷75 % (масс.), смешивают со щелочным раствором алюмината натрия с целью получения реакционной массы с молярным отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 6 - 8$; $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,28 - 0,4$. Приготовленный щелочной алюмокремнегель гомогенизируют и подвергают низкотемпературной (95—100 °С) гидротермальной кристаллизации. Кристаллы цеолита отделяют от маточного раствора, промывают от избытка щелочи до рН промывных вод, равного 10,5 и высушивают.

Методы нанесения активных компонентов. Для введения в полости или нанесения на поверхность кристаллов цеолитов каталитически активных компонентов используют методы ионного обмена, пропитки, соосаждения, адсорбции из газовой фазы, внесения соединений в процессе синтеза (кристаллизации) цеолитов, адсорбцию паров металлов и др. [159].

Поскольку поры цеолитов имеют молекулярные размеры, они вмещают ограниченное число молекул, зависящее от природы соединения и условий его введения, поэтому можно получать более дисперсное распределение активных компонентов.

Ионный обмен (пат. США 3013982). Обменом катионов Na^+ на ионы других элементов или H^+ можно ввести в цеолитную структуру металлы, например Ni и Pt. Никель-обменный цеолит (или цеолит, содержащий комплексные катионы) может быть восстановлен водородом примерно при 500 °С до металлического никеля. При этом наряду с атомами никеля образуются протоны, которые компенсируют вместо ионов Ni^{2+} отрицательные заряды алюмосиликатного скелета:



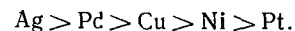
Наилучшее распределение металла достигается в том случае, когда перед стадией восстановления из цеолита удаляется практически вся вода. При прочих равных условиях легкость восстановления катионов зависит от состава цеолита, степени его кислотности. Чем выше кислотность, тем меньше степень восстановления катионов.

Каталитическую систему Pt на цеолите используют в реакциях дегидрирования циклогексана и деметилирования толуола. Исходный цеолит типа Y имеет состав, % (масс.):

SiO_2	63,5	Na_2O	13,0
Al_2O_3	23,5	Fe	0,05

Цеолит промывают деионизированной водой, обрабатывают водным 0,01M раствором $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ при 98—100 °С. После обмена цеолит отмывают до отсутствия ионов хлора в фильтрате, сушат при 110 °С, а перед использованием восстанавливают в токе водорода при 500 °С, получая при этом металлическую Pt на цеолитном носителе.

При восстановлении образцов наблюдается миграция металлов из объема кристаллов цеолитов на их внешнюю поверхность и образование фазы массивных металлов. Интенсивность ее образования зависит от структуры цеолита, его состава и природы металла [159]. По легкости миграции в цеолитах металлы располагаются в ряд:



На практике чаще всего необходимо получить катализаторы с небольшими количествами [0,1—1 % (масс.)] благородных металлов (Pt, Pd). Однако при ионном обмене распределение малого количества катионов во всей массе катализатора не всегда равномерно, особенно, если цеолиты гранулированные. В этом случае лучше всего обмен на катион благородного металла вести в присутствии ионов, содержащихся в применяемой форме цеолита: Na^+ для натриевой формы, Ca^{2+} для кальциевой и т. д. Это позволяет получать катализаторы с равномерным распределением металлов во всем объеме отдельных гранул и всей массе цеолита.

Пропитка. Обезвоженный цеолит пропитывают некоторыми растворимыми органическими или неорганическими соединениями металлов с последующей термической обработкой. Соединения должны разлагаться с выделением металлов при температурах ниже порога стабильности кристаллической решетки цеолита. Для этой цели можно использовать карбонилы или гидрокарбонилы Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Mn, Re, ацетилацетонаты Cr, Cu, Ag, Au, галогениды Ti, Hf, Zr и другие соединения [160].

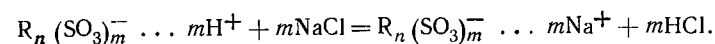
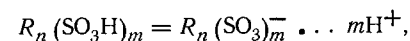
Введение соединений в процессе синтеза (кристаллизации) цеолита [161]. Метод используют в тех случаях, когда введение каталитической добавки в готовые кристаллы цеолита невозможно. Так, ввести Pt методом ионного обмена в цеолит СаА с размером окон 0,5 нм практически невозможно, поскольку доступные соединения Pt имеют низкие значения рН и могут разрушить структуру цеолита, а катионы нейтральных аминок комплексов Pt имеют размеры больше 0,5 нм. В этом случае пригоден способ введения каталитически активного компонента на стадии синтеза (кристаллизации) цеолита. Например, на стадии кристаллизации цеолита NaА из раствора, содержащего комплексы Pt, идет захват последних в полости кристаллов. Захваченные катионы прочно удерживаются в порах цеолита и не извлекаются в процессе обмена Na^+ на Ca^{2+} . Таким образом получают высокоселективный катализатор гидрирования олефинов.

Органические контактные массы

В промышленности нашла широкое применение пока одна группа органических твердых катализаторов — ионообменные смолы (иониты), катализирующие химические превращения, которые протекают по кислотно-основному механизму:

этерификацию, алкилирование, дегидратацию, полимеризацию и другие [51].

Иониты представляют собой сшитые полимеры, имеющие в молекуле специфические функциональные группы, которые способны посылать в раствор как катионы, так и анионы. В зависимости от характера генерируемых ионов смолы обладают свойствами либо полимерных твердых кислот (катиониты), либо полимерных твердых оснований (аниониты). Иониты или ионообменники — полиэлектролиты, в которых ионы одного знака (фиксированные ионы) объединены в неделимый агрегат (матрицу), а ионы противоположного знака (противоионы) могут эквивалентно замещаться другими ионами с тем же знаком заряда [161]. Противоионы не закреплены в определенных местах полимерной молекулы. При погружении смолы в раствор противоионы могут перейти в него, а в ионит войдут другие ионы из раствора и примут участие в компенсации заряда каркаса. Например, катионообмен можно охарактеризовать реакциями:



Здесь R — высокомолекулярный органический радикал.

Пока нет сведений о специальной рецептуре для производства ионообменных смол-катализаторов. Обычно применяют следующие варианты синтеза ионитов [162, 163]:

1) по реакциям полимеризации или поликонденсации из исходных мономеров получают матрицу с поперечными связями, которую затем подвергают соответствующей обработке для введения ионогенных групп;

2) ионогенные группы, находящиеся в исходных мономерях, превращают в высокомолекулярное соединение с помощью тех же реакций полимеризации или поликонденсации;

3) ионогенные группы вводят в момент образования полимера.

В качестве исходных мономеров могут быть использованы самые разнообразные соединения, вступающие в реакцию полимеризации, однако наиболее качественные иониты получают, если исходными мономерами являются стирол и дивинилбензол [51].

Глава 4

ОБОРУДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Все многообразие машин и аппаратов, используемых при производстве катализаторов, целесообразно разделить на четыре основные группы, объединенные или по признаку конструктивного сходства оборудования, или по принципу проводимых на

данном оборудовании процессов, независимо от вида получаемого продукта. В соответствии с этими соображениями построена предлагаемая ниже классификация:

1. Реакторы для проведения жидкофазных процессов, к которым можно условно отнести выщелачивание, растворение, соосаждение, вызревание, смешение, репульпацию, пропитку, активацию, гомогенизацию суспензий, ионообмен и др.

2. Аппараты для сгущения и разделения суспензий, используемые при отстаивании, предварительном обезвоживании осадков, промывке, очистном фильтровании растворов и пр.

3. Оборудование для сушки и термической обработке исходных материалов, полупродуктов и катализаторов, применяемое при обезвоживании, прокаливании, спекании оксидов, восстановлении металлов из оксидов, пассивации и т. д.

4. Машины для проведения механических процессов, к которым относятся операции измельчения, рассева, смешения порошкообразных материалов, грануляции, таблетирования и др.

РЕАКТОРЫ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Реакторы с перемешивающими устройствами

Аппараты с перемешивающими устройствами для переработки жидкостей или суспензий могут работать как в условиях периодической загрузки и выгрузки материала, так и непрерывно. Для непрерывной работы устанавливают обычно батареи или каскады реакторов с последовательным перетоком реагентов. Большинство аппаратов, предназначенных для проведения указанных выше операций, представляют собой вертикальные цилиндрические сосуды, снабженные мешалками и устройствами для теплообмена, загрузки, выгрузки, измерений режимных параметров.

В производстве катализаторов большое применение нашли аппараты периодического действия. Это связано главным образом с относительно невысокой тоннажностью подавляющего большинства предприятий, а также обусловлено и некоторыми преимуществами такого рода аппаратов перед реакторами непрерывного действия. В условиях производства катализаторов наиболее важными являются следующие достоинства реакторов периодического действия:

простота загрузки реагентов и выгрузки полупродуктов, а также точность дозировки, позволяющая добиться высокой стабильности химического состава катализатора;

возможность точного и плавного изменения параметров проведения процесса и последовательной переработки одной партии реагентов на всех стадиях производства с пооперационным контролем, что облегчает выявление причин отклонения качества катализатора от нормы и уменьшает вероятность браковки больших партий катализатора;

более высокая технологическая надежность при переходе от лабораторных исследований к организации промышленного выпуска, что способствует ускорению завершения научно-исследовательских разработок и быстрому освоению новых технологий.

Как правило, рассматриваемые реакторы являются типовыми аппаратами, изготавливаемыми из сравнительно небольшого числа нормализованных по размерам однородных деталей, смена большинства которых возможна без демонтажа самого реактора. Подобные аппараты применяют в различных производствах. Описание их, вопросы расчета, конструирования подробно изложены в литературе [51, 164—166].

Устройства для теплообмена разделяют на внутренние и наружные. Наружные теплообменные элементы выполняются, как правило, в виде рубашек или змеевиковых каналов, примыкающих к наружной стенке корпуса аппарата. Реже в производстве катализаторов используют внутренние погружные змеевики. Применять такие змеевики в сосудах с вязкими жидкостями или при наличии осадка не рекомендуется. В корпусах некоторых чугунных аппаратов при их отливке предусматривают змеевиковые каналы для осуществления теплообмена. Разработаны конструкции аппаратов с различными вращающимися теплообменными поверхностями, выполняющими одновременно роль перемешивающих устройств. Такие аппараты позволяют увеличить теплосъем за счет добавочной поверхности теплообмена в объеме аппарата и повышенной эффективности теплообмена от реакционной среды к вращающейся поверхности. Установка теплообменного перемешивающего устройства позволяет увеличить удельную площадь поверхности теплообмена в 1,8 раза, а его интенсивность — в 1,6—2,0 раза [167, 168]. В качестве хладагента чаще всего используют воду. Из теплоносителей наибольшее распространение как самый доступный и дешевый имеет водяной пар.

Устройства для механического перемешивания. Перемешивающие устройства служат для гомогенизации смесей в различных системах, а также для интенсификации процессов тепло- и массообмена. При перемешивании достигается однородность концентрации и температуры в объеме реактора. Различают механическое, гидравлическое и пневматическое перемешивание. Наиболее распространено механическое перемешивание. Чаще всего аппараты комплектуют с лопастными, пропеллерными, якорными, рамными и турбинными мешалками. Лопастные и пропеллерные мешалки применяют для перемешивания жидкостей с вязкостью до 4 Па·с. Рамные, якорные и турбинные мешалки обеспечивают перемешивание жидкостей с вязкостью до 40 Па·с. Преимуществом пропеллерных и турбинных мешалок является быстроходность, высокая эффективность, малый пусковой момент, что значительно упрощает их эксплуатацию. Конструкции и характеристики мешалок рассмотрены в работе [51]. Интенсивность и эффективность работы

Таблица 4.1

Относительная интенсивность и эффективность мешалок *

Тип мешалки	Симплекс d_m/D_a	Относительная интенсивность	Относительная эффективность
Пропеллерная	0,25—0,38	1,0	1,0
Пропеллерная с направляющим аппаратом	0,25—0,33	0,76	0,88
Турбинная			
закрытого типа	0,25—0,33	0,51	1,0
открытого типа	0,25—0,33	0,76	0,94
Лопастная	0,66	1,58	0,14
Лопастная с наклонными лопастями	0,66	2,28	0,16
Листовая	0,5	0,86	0,14
Якорная	0,87	1,78	0,78

* РТМ 144—66. Аппараты с перемешивающими устройствами, вертикальные. Перемешивающие устройства механические. М.: Комитет стандартов, мер и измерительных приборов. 1969. 20 с.

мешалок рассмотрены в работе [51]. Интенсивность и эффективность работы мешалок являются критериями при оценке их применения в конкретных технологических процессах, проводимых в рассматриваемых реакторах.

Интенсивность действия определяют временем работы аппарата, необходимым для достижения технологического результата. Эффективность оценивают энергозатратами на перемешивание. При одинаковых конструкциях мешалок интенсивность зависит от частоты вращения перемешивающего устройства и соотношений геометрических размеров. Интенсифицировать процесс можно, либо увеличивая частоту вращения, либо уменьшая отношение диаметра корпуса аппарата D_a к диаметру вращения лопастей мешалки d_m . В табл. 4.1 представлены ориентировочные данные относительной эффективности и интенсивности различных конструкций мешалок. Эти результаты получены при перемешивании маловязких жидкостей. За основу сравнения взята пропеллерная мешалка, интенсивность и эффективность которой приняты за единицу.

Виброперемешивание гетерогенных жидкофазных сред с помощью механических колебаний звуковой частоты применяют для интенсификации процессов, скорость протекания которых лимитируется скоростью тепло- и массопереноса, а вязкость реакционной среды не превышает 0,1 Па·с. Рациональный диапазон частот — 10—100 Гц [169, 170]. В качестве перемешивающего устройства применяют горизонтально расположенный диск, перфорированный коническими отверстиями. При работе вибровозбудителя шток с перемешивающим органом получает вертикально направленное колебательное движение. Реакционная среда полу-

чает как колебательное, так и направленное циркуляционное движение за счет насосного эффекта, создаваемого конусными отверстиями диска.

Пропиточные аппараты

Для пропитки носителей кроме унифицированных реакторов применяют нестандартные пропиточные аппараты периодического и непрерывного действия.

Сушильно-пропиточные аппараты емкостного типа обеспечивают возможность последовательного проведения ряда операций: пропитки гранулированного или порошкообразного носителя, сушки и прокалики. Производительность промышленных емкостных пропитывателей 100—2000 кг/сут, рабочая емкость 0,25—10 м³. При сушке и термообработке в качестве теплоносителя используют воздух. Температура сушки 80—180 °С, температура прокалики — до 600 °С. Режим работы — периодический.

В качестве примера на рис. 4.1 представлен емкостной пропитыватель, используемый при производстве цинкацетатного катализатора. Носитель — активный уголь — подают в реактор через пневмотранспортную трубу 1. При диаметре реактора 2 м высота слоя носителя 3 составляет 0,6—0,7 м. Для подготовки носителя к пропитке его сушат горячим воздухом, подаваемым под газораспределительную решетку 4. Расход воздуха на 20—30 % превышает значение, необходимое для перевода слоя носителя во взвешенное состояние. По окончании сушки через разбрызгивающее устройство 6 подают раствор ацетата цинка. В качестве взвешивающего агента используют воздух, нагретый до 120 °С. Интенсивное перемешивание носителя обеспечивает равномерную пропитку при высокой скорости процесса. Запыленную паровоздушную смесь выводят. Реактор обогревают паром, подаваемым в наварные спиральные элементы 2.

После пропитки в этом же реакторе катализатор вызревает; при этом для исключения его подсушивания воздух, подаваемый для псевдоожижения, смешивают с насыщенным водяным паром. Сушат катализатор горячим воздухом при температуре взвешенного слоя 70—110 °С. Перед выгрузкой пропитанный носитель охлаждают сухим холодным

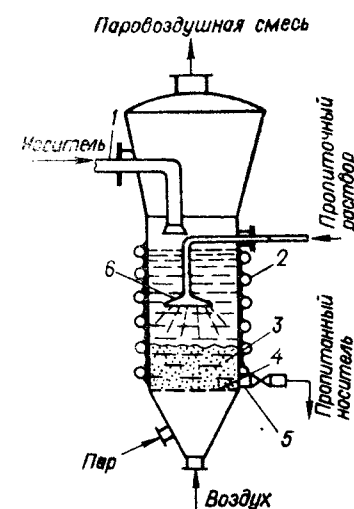


Рис. 4.1. Емкостной пропитыватель:

1 — пневмотранспортная труба для загрузки носителя; 2 — нагревательный элемент; 3 — псевдоожиженный слой носителя; 4 — решетка; 5 — штуцер для выгрузки катализатора; 6 — разбрызгивающее устройство

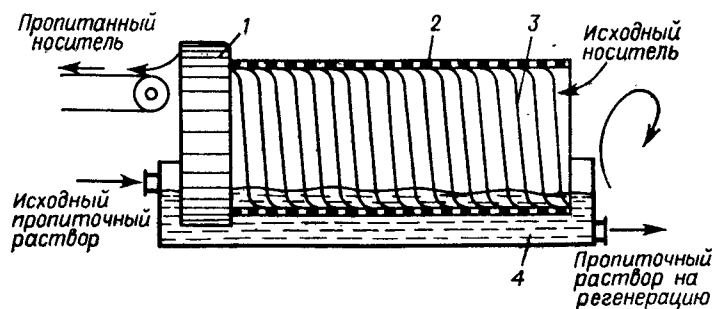


Рис. 4.2. Барабанный пропитыватель непрерывного действия:

1 — узел выгрузки; 2 — перфорированный корпус; 3 — спиралеобразные полки; 4 — ванна с пропиточным раствором

воздухом, а затем выгружают через штуцер 5 при псевдооживленном состоянии.

Барабанные пропитыватели обеспечивают интенсивное перемешивание носителей в виде гранул, таблеток, шариков с пропиточным раствором, благодаря чему достигается равномерность пропитки и повышается ее интенсивность.

Основной конструктивный элемент пропитывателя — вращающийся барабан, ко внутренней поверхности которого приварены в виде спирали полки, обеспечивающие пересыпание носителя и его перемещение по длине аппарата при вращении. Загрузка и выгрузка носителя в большинстве случаев периодическая. Пропиточный раствор подают и сливают периодически или организуют его циркуляцию. Заданную температуру раствора поддерживают с помощью электронагревательных элементов. Конструкции пропитывателей периодического действия позволяют последовательно проводить операции пропитки, активации, сушки и прокали. Рабочая емкость барабанных пропитывателей от 0,1 до 1,5 м³, диаметр барабана 0,5—2 м, частота вращения 3—10 об/мин. В качестве теплоносителя при сушке и термообработке используют воздух с температурой 120—350 °С.

При отсутствии необходимости совмещения проведения в одном аппарате операций пропитки, сушки и термообработки барабанный пропитыватель может работать в непрерывном режиме. Принципиальная схема пропитывателя непрерывного действия показана на рис. 4.2. Перфорированный вращающийся корпус 2 погружен в ванну 4 с пропиточным раствором. Спиралеобразные полки 3, приваренные к внутренней поверхности барабана, обеспечивают перемещение носителя от узла загрузки до узла выгрузки 1 элеваторного типа. Подобные пропитыватели надежны в эксплуатации, обеспечивают высокую однородность качества пропитки.

Конвейерные пропиточные машины перспективны для применения в крупнотоннажных производствах (рис. 4.3). Носитель с помощью загрузочного устройства 1 загружают в корзины 2,

установленные на осях между роlikо-пластинчатыми цепями 5. Цепи движутся с помощью приводного механизма 6 и профилей 3, изменяющих направление перемещения роликов цепи и соединенных с ними корзин. При своем движении корзины последовательно опускаются в ванны 4 с пропиточными растворами, при этом продолжительность пропитки определяется скоростью перемещения корзин и длиной ванн. При подъеме корзин раствор стекает в соответствующие ванны. Концентрацию пропиточных растворов поддерживают на постоянном уровне, обеспечивающем оптимальные условия пропитки. Отработанные растворы обезвреживают в системе аппаратов периодического действия. В таких пропиточных машинах можно осуществлять не только пропитку носителя, но и его подготовку, а также последующие операции сушки и прокаливания. Имеется опыт использования конвейерных машин в производстве никелевых катализаторов на активном угле или оксиде алюминия.

Оборудование для ультразвуковой обработки жидкофазных систем. В последние годы большое внимание уделяется использованию ультразвуковой техники в различных химико-технологических процессах [171], в том числе при производстве катализаторов [172]. Механизм воздействия ультразвука на жидкофазные процессы связан преимущественно с эффектами кавитации и возникновением акустических течений. Основными показателями, характеризующими акустическую аппаратуру, являются интенсивность излучения и частота колебаний. Рациональная частота колебаний для технологических целей составляет 20—40 кГц. Эффективность работы излучателя растет с увеличением интенсивности излучения. Для катализаторных производств с позиций простоты обслуживания наиболее приемлемы гидродинамические генераторы ультразвука. Наиболее перспективно применение ультразвуковой технологии для процессов пластификации, диспергирования, осаждения, гомогенизации, кристаллизации, концентрирования.

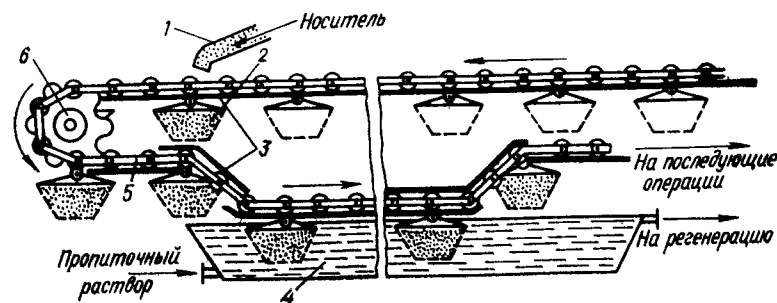


Рис. 4.3. Конвейерная пропиточная машина:

1 — загрузочное устройство; 2 — корзины с носителем; 3 — направляющие профили; 4 — ванна; 5 — роlikо-пластинчатые цепи; 6 — приводной механизм

Процесс пластификации, в частности гидроксида алюминия, заключается в расщеплении агрегатов частиц на первичные частицы, и влияние ультразвука на этот процесс связано с диспергирующим кавитационным эффектом. Применение ультразвуковых аппаратов для интенсификации пластификации гидроксидов обеспечивает снижение длительности операции с нескольких часов до нескольких минут. При этом существенно увеличивается время, в течение которого масса, обработанная в ультразвуковом поле, сохраняет реологические свойства, необходимые для эффективной жидкостной формовки.

При ультразвуковом диспергировании разрушение твердой фазы происходит в объеме жидкости без контакта с конструктивными материалами аппарата, что обеспечивает высокую чистоту диспергируемого материала. При ультразвуковой обработке суспензии катализаторов крекинга, проводимой перед ее распылением или жидкостной формовкой, повышается прочность катализаторов и стабильность каталитической активности.

Ультразвуковые генераторы, активирующие перечисленные выше процессы, создаются на базе центробежных насосов [173] и различаются направлением излучения.

АППАРАТЫ ДЛЯ СГУЩЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ

В данном разделе рассмотрены вопросы выбора оборудования и эксплуатации основных аппаратов для процессов отделения твердых веществ от жидкости, применяемых в производстве большинства катализаторов. Готовыми продуктами при разделении могут быть влажные осадки, растворы или те и другие. Часто разделение проводят в две стадии — сначала для отделения большей части жидкой фазы сгущают суспензию, а затем для обезвоживания осадка его фильтруют, промывают, отжимают и отправляют на последующие операции. Для сгущения суспензий используют отстойники, фильтры-сгустители и гидроциклоны. В качестве фильтрующих аппаратов при производстве катализаторов применяют различные конструкции фильтров как периодического, так и непрерывного действия.

Отстойники-сгустители

Отстойники целесообразно применять в тех случаях, когда суспензия состоит из легко и быстро оседающих частиц твердой фазы. Полидисперсные суспензии также целесообразно предварительно сгущать, так как чем концентрированнее суспензия, тем более эффективно применение фильтров на последующей стадии фильтрования. В зависимости от свойств суспензий и технологических требований применяют отстойники периодического и непрерывного действия.

Отстойники периодического действия представляют собой обычные сборники с коническим дном и перемешивающим уст-

ройством. После разделения осветленную жидкость сливают, а сгущенную часть или осадок периодически выгружают. Наиболее часто такие отстойники используют, когда осаждению предшествует другой процесс, осуществляемый в тех же аппаратах. Отстойники применяют при скоростях осаждения твердой фазы не менее 0,05 м/ч, что соответствует размеру частиц 5—10 мкм.

Отстойники непрерывного действия снабжены гребковым устройством, при помощи которого шлам перемещается к разгрузочному патрубку, расположенному в центре конусного днища. В катализаторных производствах применяют одно- и многоярусные сгустители с центральным приводом, диаметром от 2 до 12 м и высотой от 1,5 до 4 м. В одноярусном сгустителе суспензию подают в загрузочный стакан, снабженный перфорированным днищем, которое предотвращает взмучивание осадка струей поступающей суспензии. Осветленную суспензию отводят через кольцевой желоб. Уклон днища не превышает 10°. Методика расчета отстойников рассмотрена в работах [51, 174].

Гидроциклоны

Гидроциклоны в катализаторных производствах применяют как для классификации суспензий с размером частиц менее 10 мкм при соотношении $T : Ж = 0,01 \div 0,33$, так и для их сгущения. Простота конструкции и эксплуатации, малые габариты, высокая удельная производительность, отсутствие движущихся частей обуславливают широкие возможности использования гидроциклонов.

Суспензию подают в гидроциклон по питающему патрубку 1, расположенному по касательной к корпусу 3 (рис. 4.4). Движение суспензии в гидроциклоне характеризуется не только основным тангенциальным, но и радиальными, вертикальными и циркуляционными потоками. Осветленную жидкость, которая может содержать и мелкие (обычно менее 5 мкм) частицы, выгружают через верхний сливной патрубок 2. Через нижнюю разгрузочную насадку 4 выводят сгущенную суспензию. Коническая часть гидроциклона имеет угол конусности 30—40°. Расход энергии при работе гидроциклонов составляет от 400 Дж на 1 м³

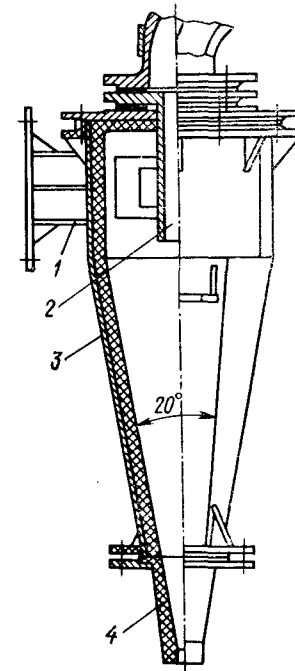


Рис. 4.4. Гидроциклон:

1 — питающий патрубок; 2 — сливной патрубок; 3 — корпус; 4 — разгрузочная насадка

суспензии для крупных циклонов ($D_a > 0,2$ м) и до 2000 Дж/м³ для мелких аппаратов ($D_a < 0,08$ м), работающих под повышенным давлением.

Фильтры

Разделение суспензий с применением фильтров является неотъемлемой операцией многих катализаторных производств. Различные конструкции фильтров применяют для отделения от суспензий основной части влаги перед формовкой или сушкой полупродуктов и катализаторов, для промывки осадков, для сгущения разбавленных суспензий, для улавливания твердых частиц из растворов.

Выбор фильтров обусловлен главным образом свойствами суспензий и осадков (наряду с требованиями технологии), важнейшими из которых являются: содержание твердой фазы в суспензии, средний размер частиц, агрессивность жидкой фазы, ее вязкость, удельное сопротивление, сжимаемость, консистенция и адгезионные свойства осадков. Из технологических факторов на выбор фильтров оказывают влияние качество промывки и влагосодержание осадка, мощность производства, температура фильтрования.

Содержание твердой фазы в различных суспензиях, получаемых в катализаторных производствах, как правило, находится в пределах от 0,5 до 700 г/л и сказывается главным образом на толщине осадка, образующегося за определенное время на поверхности фильтрующей перегородки. В то же время толщина осадка, получаемого за время цикла фильтрования, во многом обуславливает возможность применения того или иного типа фильтра, так как для каждой конструкции фильтра осадок с фильтрующей поверхности снимается лишь при достижении определенного минимально допустимого значения. Для различных конструкций наименьшая толщина слоя при снятии осадка колеблется от 3 до 20 мм.

Фракционный состав, дисперсность суспензии и вязкость жидкой фазы при прочих равных условиях влияют на скорость осаждения твердых частиц и определяют возможность использования различных конструкций фильтров.

Совокупное влияние концентрации суспензии, фракционного состава и плотности частиц, вязкости, плотности жидкой фазы и ряда других факторов определяет **фильтруемость суспензии**, измеряемую толщиной осадка, полученного за единицу времени при определенной движущей силе фильтрования и отсутствии заметного проскока частиц.

Фильтруемость определяют испытанием суспензии в лабораторных условиях при движущей силе фильтрования $2 \cdot 10^4$ Па [175]. Для оценки фильтруемости суспензий, используемых в ка-

тализаторных производствах, можно предложить условную пятибалльную систему:

Толщина осадка за 1 мин, см	10	1—10	0,1—1	<0,1	Осадок не заметен
Балл	5	4	3	2	1

При работе с суспензиями, имеющими балл фильтруемости 5 (как правило, эти суспензии содержат более 25 % твердой фазы, имеют незначительную вязкость жидкой фазы и размер частиц твердой фазы не менее 0,05 мм), целесообразно их предварительное сгущение методом отстаивания с последующим фильтрованием на различных вакуум-фильтрах. Для суспензий с фильтруемостью 4 и 3 балла (обычно они содержат 1—25 % твердой фазы с размером частиц 0,01—0,05 мм) можно использовать фильтры, работающие под вакуумом без предварительного сгущения. Однако для суспензий с баллом фильтруемости 3 удельная производительность вакуум-фильтров низка и более рационально использовать фильтры, работающие под давлением. Для всех трех групп суспензий могут быть применены как фильтры непрерывного действия, так и периодического. Конкурентноспособным оборудованием для разделения суспензий с баллом 4 являются центрифуги.

Для фильтрования суспензий с баллом фильтруемости 2 (характерная особенность: низкая концентрация твердой фазы — до 5 % при размерах частиц 5—10 мкм) можно рекомендовать фильтры периодического действия, так как скорость образования осадка при использовании фильтров непрерывного действия мала для получения необходимой минимальной толщины за сравнительно короткий период фильтрования. С целью повышения удельной производительности часто используют фильтры, работающие под давлением.

Если разбавленная суспензия с концентрацией твердой фазы менее 1 % содержит гелеобразные коллоидные частицы, ее фильтруемость обычно соответствует баллу 1. Фильтровать такую суспензию необходимо на фильтрах с намывным слоем вспомогательного вещества.

Требования к влагосодержанию осадка определяются в основном технологией его последующей переработки. Если осадок после промывки поступает на следующую операцию для смешения с другим компонентом, находящимся в жидком состоянии, то целесообразно использовать фильтры с гидросъемом осадка. При этом влажность осадка перед съемом строго не лимитируют, а для гидроудаления используют жидкость, применяемую в последующей операции. Если по технологическим условиям промывка не обязательна, то перед съемом осадка должна быть предусмотрена возможность его отжима.

В работах [175, 176], посвященных процессам фильтрования, приведены рекомендации по выбору фильтров в зависимости от свойств суспензий и технологических

Работоспособность * фильтров в зависимости от свойств суспензии и технологиче

Тип фильтра									
	5								
	1			2			1		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Барабанный вакуум-фильтр	—	д	д	—	м	м	—	р	р
Барабанный вакуум-фильтр с намывным слоем	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ленточный вакуум-фильтр	д	р	р	д	р	д	д	р	д
Нутч-фильтр	д	м	м	д	д	д	д	д	д
Друк-фильтр с передвижной тканью	—	д	д	—	д	д	—	д	д
Фильтр-пресс механизированный	—	—	—	м	м	м	д	м	м
Фильтр-пресс с горизонтальными плитами ФГА (ФПАКМ)	—	м	м	—	м	д	—	д	р
Листовой вертикальный фильтр с гидросъемом	—	—	—	—	—	—	м	—	—
Листовой горизонтальный фильтр со сбросом осадка	—	—	—	—	м	м	—	д	м
Тарельчатый фильтр	—	р	р	—	д	д	—	р	р
Патронный фильтр	—	—	—	—	—	—	м	м	м
Дисковый фильтр	—	—	—	—	—	—	—	д	м
Друк-фильтр с мешалкой	—	—	—	м	м	м	м	м	д

* Работоспособность фильтра; р — работоспособен в большинстве случаев; д — до тельный эксперимент; м — применение фильтра возможно в исключительных случаях.

** Баллы: 1 — возможна выгрузка осадка без промывки или необходимо удаление для более полного отделения маточного раствора и побочных растворимых соединений.

*** Баллы 1 — возможно удаление осадка с фильтра в виде суспензии в воде или дру димо получение осадка с низкой конечной влажностью.

требований, предъявляемых к фильтрату и осадку. Приводимая ниже таблица 4.2, составленная на основе обобщения литературных данных и опыта применения фильтров в катализаторных и близких к ним производствах, предназначена для облегчения предварительного выбора фильтров отечественного производства. При этом окончательный вывод о рациональности использования конкретного типа фильтра делают после анализа совокупности свойств суспензии, осадка, полученных по данным лабораторных исследований, и технологических условий фильтрования.

Выбор фильтровальных перегородок часто оказывает решающее влияние на производительность и качество фильтрования. При этом необходимо соблюдать два противоречивых требования: перегородка должна обладать высокой задерживающей способностью и иметь при этом минимальное гидравлическое сопротив-

ских требований

Фильтруемость суспензии, баллы																				
4			3			2			1											
Промывка осадка, баллы **																				
2			1			2			2			1			1			2		
Отжим осадка, баллы **																				
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
—	м	м	—	р	д	—	м	—	—	м	м	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	м	м	—	—	—	—	д	д	—	м	—	—	р	р	—	д	м
д	д	м	д	д	м	м	д	м	—	м	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
д	р	р	д	р	р	р	р	р	д	д	д	м	м	д	—	—	—	—	—	—
—	р	д	—	р	д	—	р	д	—	р	д	—	р	д	—	д	д	—	д	м
д	м	д	д	д	д	д	д	р	д	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
—	р	р	—	р	р	—	р	р	—	д	д	—	р	д	—	м	м	—	м	м
м	—	—	д	—	—	д	—	—	р	—	—	р	—	—	р	—	—	—	—	—
—	д	д	—	д	д	—	р	р	—	р	р	—	р	р	—	р	р	—	р	д
—	м	м	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
м	д	д	д	д	д	д	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	д	р	р	д
—	—	—	—	р	д	—	—	—	—	д	м	—	—	—	—	—	—	—	—	—
д	д	д	р	д	д	р	д	д	р	р	д	р	д	д	р	д	д	р	д	д

пускается применение фильтра при определенных свойствах осадка (требуется предвари но малоэффективно.

маточного раствора простой промывкой; 2 — необходима качественная промывка осадка гой жидкости (гидросмыв); 2 — возможно получение суспензии без отжима; 3 — необхо

ление. Кроме того, перегородка должна легко отделяться от осадка, т. е. обладать минимальной адгезией к фильтруемому материалу, быть достаточно прочной и устойчивой к воздействию суспензии или промывной жидкости.

Стойкость синтетических фильтровальных тканей в различных агрессивных средах иллюстрируют данные табл. 4.3 и рис. 4.5.

Рис. 4.5. Поле стойкости фильтровальных тканей в растворах серной кислоты:

1 — фторлон; 2 — лавсан; 3 — нитрон; 4 — полипропилен; 5 — капрон; 6 — поливинилхлорид; 7 — хлорин

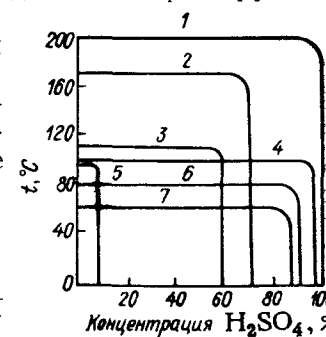


Таблица 4.3

Стойкость синтетических фильтровальных тканей в агрессивных средах

Среда	Содержание % (масс.)	Темпе- ратура, °С	Ткани				
			капрон	лавсан	нитрон	фторлон	хлорин
NaOH, KOH	0,5—5	20	+	+	+		+
	0,5—5	100	+	+	+		—
	5—80	20	+	—	—		+
	5—80	100	+	—	—		—
HCl HNO ₃	5—34	20	—	+		+	+
	5—70	20	—	+		+	+
	79—94		—	—		+	+

Примечание. «+» — устойчива; «—» — неустойчива.

Ниже приведены характеристики работы некоторых типичных фильтров, используемых в производстве катализаторов.

Нутч-фильтры в связи со сравнительно небольшими площадями поверхности фильтрования (до 4 м²) применяют лишь в малотоннажных производствах для фильтрования крупнозернистых суспензий, когда требуется тщательная отмывка осадка от примесей. Корпус, крышку и решетку фильтра изготавливают из различных коррозионно-стойких в данной среде материалов. Эти элементы, а также мешалку несложно покрыть защитными материалами — эмалью, пластмассой или резиной, что выгодно отличает нутч-фильтры от других типов фильтров.

Барабанные вакуум-фильтры применяют для фильтрования и обезвоживания хорошо фильтрующихся суспензий с концентрацией твердой фазы от 50 до 500 г/л и размером частиц 5—100 мкм, например для фильтрования суспензии карбоната железа, окристаллизованного гидроксида алюминия, хромата аммония и др. При работе с сильно разбавленными суспензиями, содержащими частицы с большой скоростью осаждения, эффективность использования барабанных фильтров низка. Также неэффективно их применять, когда требуется качественная промывка осадка. Применяемые в катализаторных производствах вакуум-фильтры имеют площадь поверхности фильтрования от 1 до 30 м². Описание конструкции приведено в работах [51, 175, 176].

Возможность применения барабанных фильтров определяется в основном отношением времени фильтрования, промывки и обезвоживания, которое сохраняется для каждой конструкции фильтра при любой скорости фильтрования. Учитывая, что для фильтров общего назначения угол фильтрования лежит в пределах 105—135°, угол промывки 50—90°, а вторую просушку осуществляют на дуге с углом 15—30°, соотношения длительностей соответствующих операций равны 1 : (0,6 — 0,8) : (0,1 — 0,25). При

этом частота вращения барабана обычно находится в пределах 0,1—3 об/мин. Таким образом, если осадок требует тщательной промывки или обезвоживания, применение фильтров общего назначения неприемлемо без дополнительного оборудования для промывки и отжима осадка.

Из других факторов, ограничивающих целесообразность использования барабанных вакуум-фильтров, следует отметить высокую скорость осаждения твердых частиц суспензии, при которой происходит интенсивное ее сгущение на дне корыта, а также малую скорость образования осадка при работе с разбавленными суспензиями, не позволяющими получить осадок толщиной более 5 мм за цикл фильтрования, обеспечивающей съем осадка ножевым устройством. Фильтры небольшой мощности выпускаются и в коррозионно-стойком исполнении. При площади поверхности фильтрования 1—2 м² производительность таких фильтров по фильтрату составляет 100—4000 л/(м²·ч), а по сухому веществу — 50—100 кг/(м²·ч); влажность осадка 40—80 %.

Рамные фильтр-прессы периодического действия широко применяют в малотоннажных катализаторных производствах для разделения труднофильтрующихся суспензий с высоким удельным сопротивлением осадка и при необходимости тщательной промывки осадка и последующего его отжима, а также тогда, когда нежелательны или недопустимы «мертвые» объемы суспензий, остающиеся, например, в листовых или патронных фильтрах. Рамные фильтр-прессы используют для фильтрования растворов нитрата и сульфата алюминия, силиката натрия, суспензий гидроксида алюминия, карбоната никеля и др.

Недостатки фильтра, связанные с трудоемкостью операций его разборки, разгрузки и сборки, меньше проявляются при работе с малоконцентрированными труднофильтрующимися суспензиями. Возможность дополнительного обезвоживания осадка продувкой сжатым воздухом позволяет получать осадки с низкой (по сравнению с другими типами фильтров) влажностью. При фильтровании токсичных или агрессивных суспензий применение фильтр-прессов недопустимо. Конструкции фильтр-прессов описаны в работах [51, 175, 176]. Фильтр-прессы, применяемые в катализаторных производствах, имеют площадь поверхности фильтрования от 5 до 80 м². Простота и большая компактность рамных фильтр-прессов делают их во многих случаях конкурентноспособными с другими механизированными фильтрами, как правило, значительно более сложными и дорогими.

Автоматические камерные фильтр-прессы (ФПАКМ) предназначены для фильтрования суспензий, содержащих от 5 до 600 г/л твердых частиц с размером не более 3 мм, при 5—80 °С и условии, что суспензия может транспортироваться по трубам диаметром 25 мм. Высокое давление фильтрования (до 1,5 МПа) позволяет успешно использовать фильтр для разделения суспензий, образующих сжимаемые осадки с высоким гидра-

влическим сопротивлением (например, аморфный гидроксид алюминия).

Для работы в щелочных или нейтральных средах детали фильтр-прессов, соприкасающиеся с растворами, изготавливают из углеродистой стали; для работы в кислых средах — из стали Х18Н10Т; для работы в других агрессивных средах — из титана. Устройство фильтр-прессов ФПАКМ рассмотрено в работах [51, 175, 176]. Площадь поверхности фильтрования фильтров 2—30 м². Продолжительность полного цикла фильтрования 3—20 мин. Управляется фильтр полуавтоматически или автоматически.

Рассмотренный фильтр имеет наиболее высокие технические показатели работы — развитую удельную площадь поверхности фильтрования, хорошее качество регенерации ткани, экономичную промывку, низкое конечное влагосодержание осадка и др. Недостатки — сложность, высокая стоимость изготовления и быстрый износ фильтрующей ленты, обуславливающий необходимость применения специальных тканей.

Аппараты для промывки осадков

Промывка крупнозернистых осадков с размером частиц более 50 мкм обычно проводится на стандартных фильтрах периодического и непрерывного действия двумя принципиально различными способами:

а) непосредственно на фильтре путем пропускания через осадок промывной жидкости (метод вытеснения);

б) разделением суспензии, полученной после смешения осадка с промывной жидкостью (метод разбавления).

Промывку выполняют в одну или несколько ступеней. Одноступенчатую промывку осуществляют только методом вытеснения на фильтрах периодического действия, а при невысоких требованиях к качеству промывки — на фильтрах непрерывного действия. Многоступенчатую промывку проводят на фильтрах периодического действия методом разбавления и на фильтрах непрерывного действия — обоими методами.

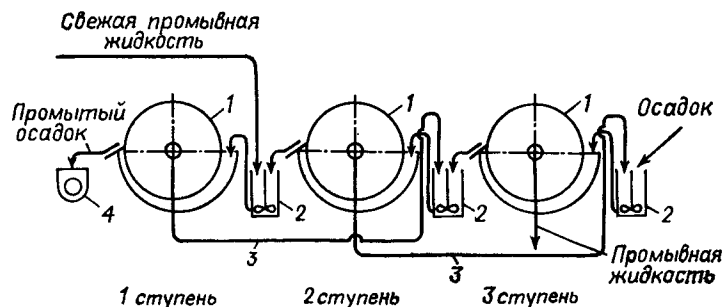
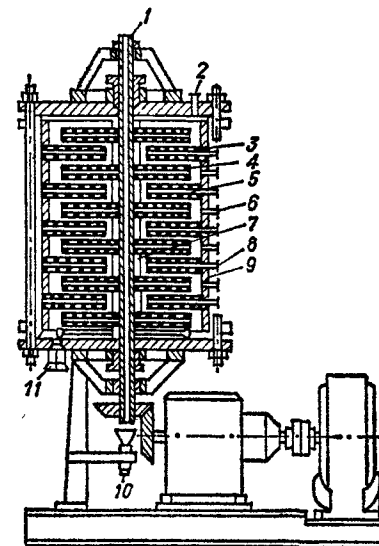


Рис. 4.6. Схема трехступенчатой противоточной промывки:

1 — барабанные вакуум-фильтры; 2 — смесители; 3 — трубопроводы для промывной жидкости; 4 — транспортирующее устройство

Рис. 4.7. Аппарат динамического действия:

1 — полый вал; 2 — штуцер для ввода суспензии; 3 — фильтрующая ткань; 4 — диск фильтрующий вращающийся; 5 — диск фильтрующий неподвижный; 6 — штуцер для ввода промывной жидкости; 7 — втулка; 8 — канал для вывода фильтра или промывной жидкости; 9 — корпус; 10 — штуцер для вывода маточного раствора; 11 — клапан для выгрузки осадка



Обычно такую промывку организуют по противоточной схеме. На рис. 4.6 представлена характерная схема трехступенчатой противоточной промывки с применением барабанных вакуум-фильтров 1 и промежуточных смесителей 2 [170]. Такую схему применяют главным образом тогда, когда извлекаемое из осадка вещество представляет ценный продукт, в дальнейшем извлекаемый из промывной жидкости. Методы расчета процесса многоступенчатой промывки описаны в работах [175—177].

Промывку мелкодисперсных суспензий с размером частиц менее 20 мкм целесообразно проводить на оборудовании, предусматривающем разрушение структуры осадка. Применение для таких суспензий стандартного фильтрующего оборудования неэффективно из-за низкой производительности по отмываемому продукту, обусловленной тонкодисперсной структурой осадка с низкой проницаемостью, образованием трещин в сжимаемом осадке, высокой трудоемкостью процесса [175]. Например, трудоемкость операции разделения и отмывки суспензии гидроксида алюминия по отношению ко всем операциям цикла получения активного оксида алюминия достигает 60 %. Поэтому мелкодисперсные суспензии отмывают в сгущенном состоянии, непрерывно разрушая осадок в аппаратах динамического действия [175]. Разрушения структуры достигают путем непрерывного смыва осадка скоростным напором суспензии, вибрацией, пульсацией, центробежными силами [175, 178, 179]. Эти методы значительно интенсифицируют процесс промывки, но не позволяют выгрузить осадок в отжатом состоянии.

Предложен (пат. СССР 114855) способ разрушения структур, основанный на турбулизации суспензии в зазоре между вращающимися и неподвижными фильтрующими элементами. Разновидность такого аппарата рассмотрена в работе [177]. В нем последовательно совмещены зоны смешения, сгущения и несколько ступеней отмывки. Схема аппарата показана на рис. 4.7.

Часть фильтрующих элементов 4 в форме дисков закреплена на вращающемся полой валу 1. Эти элементы выполняют роль

мешалок, интенсифицирующих массообмен при отмывке. Окружающая скорость на периферии дисков составляет 3—5 м/с. Между подвижными дисками расположены неподвижные фильтрующие элементы 5, соединенные с корпусом 9. Суспензию подают в верхнюю часть аппарата через штуцер 2. При движении в пространстве между подвижными и неподвижными дисками суспензия в верхней зоне сгущается, а затем промывается в сгущенном подвижном состоянии. В нижней части для обеспечения выгрузки осадка (через клапан 11) поддерживается конечное влагосодержание, при котором осадок еще способен течь под небольшим избыточным давлением. Фильтрат и маточный раствор удаляются из подвижных элементов через полый вал, а из неподвижных — через дренажные отверстия на периферии дисков и штуцеры 10. Промывку можно проводить двумя способами: либо промывную воду через штуцеры 6 подают непосредственно в поток суспензии, либо она поступает через дренажные каналы внутрь неподвижных фильтрующих элементов. При этом весь маточный раствор выводится через полый вал.

Такие аппараты рекомендовано [177] применять для разделения мелкозернистых суспензий и промывки осадков, обладающих тиксотропными свойствами, в частности, при производстве катализаторов на основе активных оксидов алюминия, железа, хрома, а также карбонатов никеля и железа.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СУШКИ И ТЕРМООБРАБОТКИ

Сушка и термообработка исходных, промежуточных или конечных продуктов являются обязательными операциями при получении любого катализатора. Применение сушилок в различных областях химической промышленности описано в работах [180—183]. Ниже представлены основные конструкции сушилок и печей, промышленный опыт эксплуатации которых [184] позволяет рекомендовать их для широкого применения при производстве катализаторов.

Сушилки

В производстве катализаторов материал на сушку может подаваться в виде суспензии (например, при сушке суспензии силикагеля в процессе получения ванадиевых катализаторов), пасты (при производстве цинк-хром-медного и железохромового катализаторов для конверсии оксида углерода), влажного неслипающегося зернистого материала (в производстве алюмосиликатного катализатора крекинга), отформованных гранул или таблеток (в производстве большого числа катализаторов).

При выборе способа сушки и конструкции сушилки следует учитывать кроме общих для всех процессов сушки закономерностей специфику технологии катализаторов — высокую чистоту продуктов и минимальные их потери. Например, при наиболее

Т а б л и ц а 4.4

Применение сушилок для различных материалов

Обозначения: м — применение малоэффективно; д — допускается применение; р — работоспособна в большинстве случаев

Сушилка	Высушиваемый материал			
	суспензия	паста	зерна	гранулы, таблетки
Аэрофонтанная	р	р	д	—
Барабанная	—	м/р	р	р
Вальцовая	м	р	—	—
Гребковая	—	р	р	м
Камерная	—	м	р	р
Ленточная	—	д	р	р
Распылительная	р	р	—	—
С кипящим слоем	д	д	р	д
Трубчатая	—	—	р	д
Туннельная	—	м	р	р
Шахтная	—	—	д	р

экономичном и распространенном способе — конвективной сушке с использованием топочных газов — требуется уделить особое внимание анализу влияния компонентов газовой смеси на снижение активности получаемого катализатора в результате его загрязнения или отравления. Поэтому в ряде производств использование топочных газов может быть вообще недопустимо.

В табл. 4.4 приведены данные для ориентировочного выбора сушилок в зависимости от типа высушиваемого материала.

Распылительные сушилки являются наиболее прогрессивным оборудованием для сушки суспензий и маловязких паст. Их применение в катализаторных производствах дает возможность максимально сократить число стадий производства, провести полную автоматизацию процесса. При этом в сушилке как бы совмещаются процессы фильтрования (что важно для труднофильтрующихся суспензий, дающих легкосжимаемые осадки), сушки, гранулирования и измельчения высушенного материала, получаемого в виде однородных частиц сферической формы с размером до 100 мкм. Примером рационального использования возможностей распылительных сушилок могут служить производства железохромовых катализаторов, а также получение силикагеля, применяемого в качестве носителя для различных катализаторов. Длительность сушки при таких размерах частиц не превышает нескольких секунд.

В распылительной сушилке легко регулировать и изменять состав продуктов путем добавления в исходную суспензию необходимых компонентов или при распылении их одновременно с основным высушиваемым раствором. С другой стороны, следует учитывать, что если содержание твердой фазы в суспензиях,

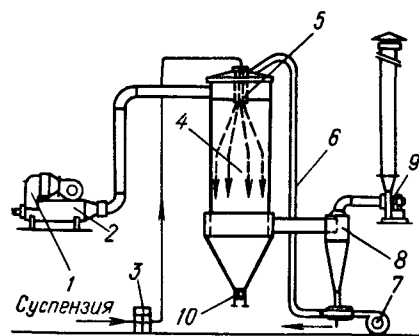


Рис. 4.8. Схема прямоточной распылительной сушилки:

1 — вентилятор для подачи сушильного агента; 2 — теплогенератор; 3 — насос; 4 — сушильная камера; 5 — распыляющее устройство; 6 — трубопровод возврата частиц; 7 — вентилятор для возврата крупных частиц; 8 — циклон; 9 — вентилятор дымососа; 10 — разгрузочный штуцер

подаваемых на распылительную сушилку, невелико, то высушенный продукт может быть загрязнен нежелательными примесями, которые в растворенном состоянии находились в жидкой фазе суспензии. Поэтому продукт, высушенный после фильтрования, содержит значительно меньше примесей, особенно если осадок на фильтрах промывался. Таким образом, обезвоживание суспензий без предварительного фильтрования можно рекомендовать только в том случае, если примеси, содержащиеся в растворенном состоянии и при испарении влаги остающиеся в высушенном продукте, не ухудшают качества получаемого катализатора.

В зависимости от технологических требований в качестве теплоносителя и сушильного агента используют воздух, инертные или топочные газы, нагретые от нескольких сот до 1000 °С. При правильно выбранном времени пребывания высушиваемого материала, благодаря высокой интенсивности испарения влаги, температура на поверхности частиц не успевает подняться выше 100—110 °С. Материал, поступающий на сушку, может иметь влажность от 25 до 96 %.

Распылительные сушилки, используемые в катализаторных производствах, различаются по способу подвода сушильного агента, по конструкции распылителя и методу разгрузки материала. Принципиальная схема прямоточной сушильной установки представлена на рис. 4.8. Линейная скорость газа, рассчитанная на сечение камеры, составляет, как правило, не менее 0,15 м/с. При контактировании сушильного агента и суспензии, диспергированной в виде микрокапель, с поверхности последних происходит интенсивное испарение жидкости. Парогазовую смесь отсасывают вентилятором 9. При прохождении через циклон 8 (или другие пылеулавливающие устройства) происходит отделение унесенных частиц, и их или возвращают в камеру по трубопроводу 6, или подают на последующую обработку. Высушенный до заданной конечной влажности продукт отводят через разгрузочный штуцер 10.

В распылительных сушилках диспергируют жидкость тремя способами: за счет кинетической энергии самой жидкости, поступающей в механические форсунки под высоким давлением; при использовании кинетической энергии воздуха или пара (пневма-

тическое распыление), подаваемых в газовые форсунки; при подаче суспензии на вращающиеся диски (турбинки). В сушилках, используемых в малотоннажных катализаторных производствах, для распыления тонкодисперсных суспензий применяют механические форсунки. Пневматические обеспечивают большую производительность и могут работать с концентрированными и «грубыми» суспензиями. В крупнотоннажных производствах и для распыления паст используют дисковые (турбинные) форсунки [185].

В зависимости от технологических требований теплоноситель и суспензия движутся в камере сушилки прямотоком или противотоком. Противоточное движение осуществляют в тех случаях, когда необходимо совмещение сушки с прокаливанием. Поскольку при производстве катализаторов после сушки в распылительных сушилках продукт, как правило, поступает на гранулирование или таблетирование, то используют принцип параллельного тока, при котором сушку материала производят наиболее интенсивно, экономично, а высушенный продукт при этом получают более однородным. Кроме того, установлено, что при прямоточной сушке распылением с повышением начальной температуры теплоносителя увеличивается пористость высушенных частиц, что для катализаторов имеет важное значение.

Удельная объемная производительность сушилок находится в пределах от 8—15 кг/(м³·ч) при температуре входящего газа 250—400 °С до 15—25 кг/(м³·ч) при 800—1000 °С. Производительность сушилок, работающих в катализаторных производствах, находится в пределах от 5 до 1500 кг/ч. Методика расчета сушилок приведена в работе [184].

Следует отметить, что сложность совокупного влияния даже основных факторов обуславливает необходимость определения многих параметров сушки экспериментально.

Совершенствование распылительных сушилок связано с улучшением качества и тонкости диспергирования суспензий. В этом плане весьма перспективна интенсификация сушки путем нагрева при давлении 0,3—1,0 МПа раствора (или суспензии) до температуры, близкой к кипению. Повышение температуры суспензии приводит к снижению в 5—6 раз вязкости, что позволяет повысить качество распыления в форсунке. Кроме того, после выхода из форсунки перегретые микрокапли, попадая в зону сушки с атмосферным давлением, подвергаются вторичному диспергированию вследствие разрыва микрокапель из-за интенсивного парообразования.

Сушилки с кипящим (взвешенным) слоем (КС) позволяют с высокой интенсивностью высушивать как сыпучие зернистые, так и пастообразные и даже жидкие материалы [182]. При производстве катализаторов в таких сушилках можно совмещать сушку и классификацию, сушку и термообработку. Высокий удельный влагосъем, отнесенный к 1 м² решетки, достигающий 3000 кг/(м²·ч),

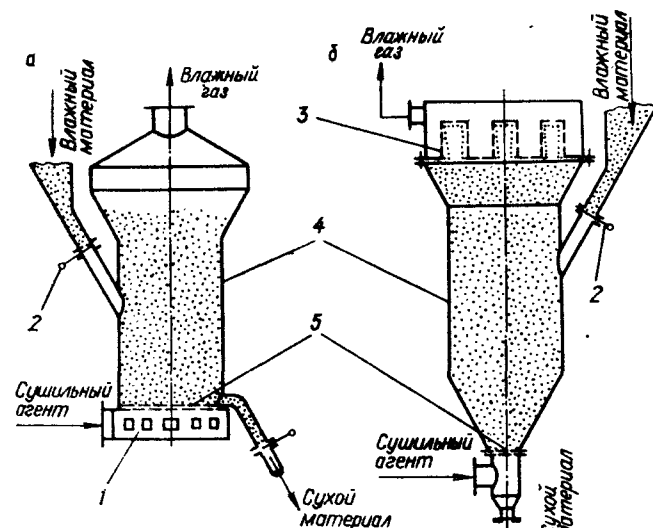


Рис. 4.9. Сушиллки КС периодического действия с непральной (а) и проальной (б) решетками:

1 — коллектор газовый; 2 — шибер; 3 — фильтр; 4 — корпус; 5 — решетка

несложное аппаратное оформление, простота автоматического управления обуславливают широкое применение в производстве катализаторов сушилок КС. В таких сушилках реализуется один из важнейших факторов интенсификации сушки — повышение концентрации твердых частиц в единице объема сушилки с одновременным увеличением удельной поверхности активного взаимодействия.

Сушиллки с кипящим слоем с успехом применяют как в малотоннажных, так и в крупнотоннажных производствах. При производстве катализаторов находят применение однокамерные сушиллки периодического и непрерывного действия с однократным использованием теплоносителя.

Сушиллки периодического действия (рис. 4.9), а также непрерывнодействующие сушиллки с ненаправленным движением высушиваемого материала имеют обычно цилиндрический или конический корпус 4, горизонтальную газораспределительную решетку 5, газовый коллектор 1, штуцеры для загрузки влажного материала и выгрузки сухого продукта.

В малотоннажных катализаторных производствах при необходимости получения однородного по влажности продукта и повышенных требованиях к конечному влагосодержанию применяют периодически действующие сушиллки. Параметры теплоносителя изменяют во времени и поддерживают на оптимальном уровне в зависимости от текущей остаточной влажности загруженного материала. Существующие сушиллки периодического действия

обеспечивают полную сушку не более чем за час. Загрузка в сушиллки и выгрузка из них полностью механизированы.

Для крупнотоннажных производств целесообразно использовать сушиллки с направленным движением высушиваемого материала (рис. 4.10). Такие сушиллки имеют коридорную форму сушильной камеры 5 с наклонными боковыми стенками. Газораспределительная решетка 3 располагается горизонтально или с небольшим уклоном в сторону выгрузки, что способствует направленному движению высушиваемого материала 2. Уровень слоя обусловлен высотой сливного порога 4. При сушке пастообразных материалов и суспензий последние непрерывно в определенном количестве подают либо в кипящий слой инертного материала (песок, стеклянные шарики и др.), либо в слой гранул самого высушиваемого материала. При этом кипящий слой в месте подачи в него исходного влажного материала не должен значительно отличаться по влажности от конечного высушенного продукта.

В катализаторных производствах используют сушиллки КС производительностью по готовому продукту от 50 до 1500 кг/ч. В качестве сушильного агента применяют воздух или топочные газы с температурой 400—600 °С.

На рис. 4.11 представлена сушиллка КС для обезвоживания раствора сульфата натрия, получаемого при осаждении силикагеля в производстве ванадиевых катализаторов.

Предварительно упаренный раствор сульфата натрия с начальной влажностью 70—75 % подают в сушильную камеру 1 двумя форсунками 2. Топочные газы поступают в нижнюю подрешеточную зону с температурой 750 °С. В средней части сушиллки установлена газораспределительная решетка 4, над которой в процессе сушки образуется кипящий слой 3. Сочетание сушки в распыленном состоянии и дополнительного обезвоживания в кипящем слое позволяет достичь очень низкой конечной влажности продукта (около 0,1 %). Высушенный сульфат натрия с температурой 150 °С самотеком выгружается через течку, рас-

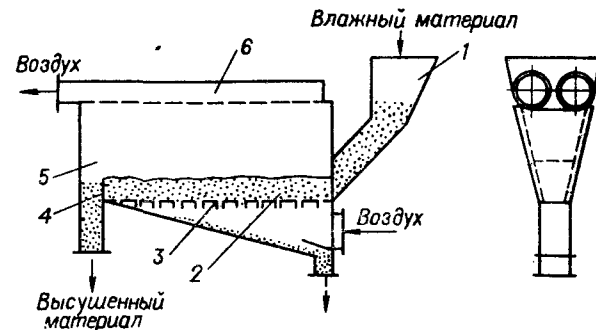


Рис. 4.10. Сушиллка КС непрерывного действия:

1 — бункер; 2 — кипящий слой высушиваемого материала; 3 — решетка; 4 — порог; 5 — сушильная камера; 6 — газоотводящий штуцер

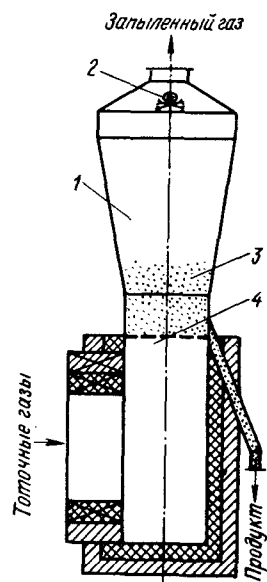


Рис. 4.11. Сушиллка КС для обезвоживания растворов: 1 — сушильная камера; 2 — форсунки; 3 — кипящий слой продукта; 4 — решетка

положенную в нижней части кипящего слоя. Топочные газы с температурой 150 °С, содержащие пылевидные фракции соли, выходят через штуцер. Пыль от газового потока отделяется в циклоне и пенном аппарате. Производительность такой сушиллки — до 1600 кг/ч по исходному раствору.

Подача пасты в кипящий слой гранул оправдана в тех случаях, когда в процессе сушки материал образует достаточно прочные гранулы, которые не требуют последующего измельчения.

Если по технологии последующей обработки необходимо получить высушенный продукт в порошкообразном виде, сушку проводят на поверхности инертных тел, находящихся в псевдооживленном состоянии. Текучие пасты и суспензии покрывают частицы инертного материала тонкой пленкой. В результате взаимных соударений частиц образующийся при высыхании пленки осадок истирается, высушенный материал выносятся в виде тонкодисперсной пыли выходящим из сушиллки теплоносителем, а затем его накапливают в пылеулавливающих устройствах. Подача пастообразного материала в 1 с составляет весьма незначительную долю от объема материала, находящегося в сушиллке в псевдооживленном состоянии. Ее определяют для конкретных свойств пасты экспериментально.

Результаты исследования сушки в кипящем слое различных катализаторов приведены в работе [182], методика расчета — в [35].

Сушиллки с кипящим слоем (в отличие от других типов сушиллок) более чувствительны к изменению влажности материала. При низкой влажности материала и высокой температуре сушильного агента удельный расход теплоты резко повышается. Обычно в этом случае снижают скорость газового потока или увеличивают высоту слоя высушиваемого материала. Однако для сушиллок КС нельзя значительно снижать скорость сушильного агента из-за опасности потери устойчивости кипящего слоя, а увеличивать высоту слоя в большинстве случаев не позволяют весьма ограниченные возможности газодутьевых устройств. В связи с этим при продолжительной сушке приходится пропускать через слой намного больше сушильного агента, чем это необходимо. Для повышения теплового к. п. д. целесообразна циркуляция части отработанного сушильного агента при одновременном некотором снижении его температуры.

Ленточные сушиллки в производстве катализаторов в основном применяют для сушки легкосыпучих зернистых материалов — полуфабрикатов, а также отформованного катализатора с размерами гранул или таблеток до 15 мм. В подобных установках при соответствующем выборе теплового режима и правильном подборе конструктивных материалов для основных элементов сушиллки в ряде случаев можно совмещать сушку с термообработкой катализатора, особенно если температура прокаливания не превышает 700 °С. В производстве ряда катализаторов сушку в ленточной сушиллке совмещают с пропаркой. При этом в качестве сушильного агента применяют паровоздушную смесь. При сушке пастообразных материалов ленточную сушиллку используют в паре с формующим устройством, установленным перед сушиллкой.

Основной узел сушиллки (рис. 4.12) — горизонтальный ленточный транспортер 1, установленный в сушильном коридоре 2. Коридор разделен на несколько секций, в каждой из которых с помощью вентиляторов и калориферов 4 поддерживают определенные, оптимальные для конкретного высушиваемого материала, гидродинамический и тепловой режимы. Корпус сушиллки выполнен в виде длинной камеры (туннеля) с прямоугольным поперечным сечением. Время пребывания материала в сушиллке регулируют с помощью вариатора скорости перемещения ленты. Транспортерные ленты изготавливают из металлической плетеной сетки, из штампованной перфорированной или пластинчатой ленты. Ширина ленты 0,4—2 м, длина — до 50 м; скорость движения ленты — 0,05—0,5 м/с.

В одноленточных сушиллках при сушке материалов с начальной влажностью до 80 % конечная влажность продуктов, как правило, составляет 5—30 %. В качестве су-

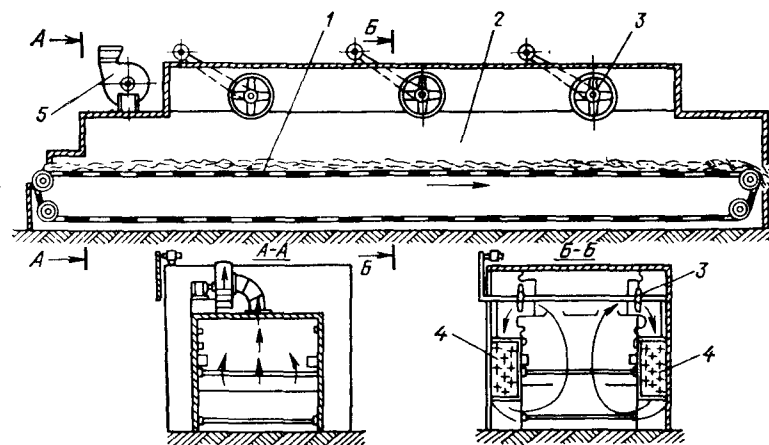


Рис. 4.12. Ленточная сушиллка: 1 — ленточный транспортер; 2 — сушильный коридор; 3 — вентилятор циркуляционный; 4 — калорифер; 5 — вентилятор отсасывающий

шильного агента используют воздух, топочные газы или их комбинацию, причем в первые зоны обычно подают воздух, нагретый до 60—120 °С, а в последние — топочные газы с температурой до 150 °С. Все сушилки, применяемые в катализаторных производствах, работают с продувкой высушиваемого материала сушильным агентом, причем циркуляция последнего организована так, что в зонах влажного материала продувка осуществляется снизу вверх, а в зоне подсушенного продукта или снижают скорость продувки или меняют ее направление. Тем самым снижается возможный унос мелких частиц. Средняя интенсивность влагоотдачи составляет 5—30 кг/(м²·ч) при температуре сушки 90—100 °С и влагосодержании исходного высушиваемого продукта 45—60 %.

В многоленточных сушилках транспортерные ленты установлены друг над другом. Сушильный агент используют многократно. Его пропускают снизу вверх через все ленты, при этом после каждого слоя сушильный агент подогревают в калориферах, установленных между транспортерами [180]. Высушиваемый материал пересыпается сверху вниз с одной ленты на другую.

Производительность сушилок по сухому продукту, используемых в катализаторных производствах, лежит в пределах от 10 до 200 кг/ч.

Шахтные сушилки применяют для сушки зернистых сыпучих материалов с низкими адгезионными свойствами по отношению к металлическим поверхностям, в контакте с которыми находятся высушиваемые частицы. В производстве катализаторов применяют два типа шахтных сушилок: коробковые и полочные с опрокидывающимися пластинами. Производительность сушилок — от 50 до 500 кг/ч. Шахтная коробковая сушилка производительностью 500 кг/ч для сушки силикагелей показана на рис. 4.13.

Высушиваемый материал с начальной влажностью до 90 % поступает в две вертикальные шахты 1, между которыми расположена распределительная нагнетающая камера 2. Корпус сушилки изготовлен из стали Ст. 3, туннели-короба 4 — из алюминия. Камера разделена на пять зон. В верхнюю зону распределительной камеры поступают топочные газы, которые нагревают материал. В нижней зоне происходит воздушное охлаждение продукта, высушенного до остаточной влажности 10 %. В трех промежуточных зонах материал просушивается, причем работу каждой зоны различают как по тепловому режиму, так и по расходу сушильного агента. Материал движется в шахтах сплошной массой, обтекает туннели-короба, часть из которых связана с нагнетающей камерой 2, а другие — с отсасывающими камерами 3. Схему движения высушиваемого материала и сушильного агента поясняет рис. 4.13, б. Удельный влагоотъем на единицу объема шахтной сушилки невелик и в среднем составляет 25—

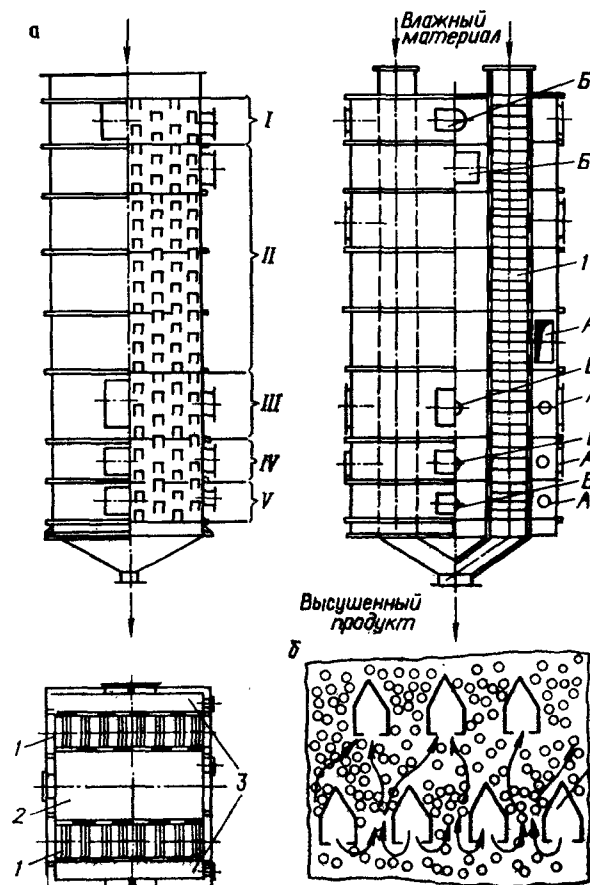


Рис. 4.13. Шахтная коробковая сушилка (а) и схема движения в ней теплоносителя (б): 1 — шахты; 2 — нагнетающая камера; 3 — отсасывающие камеры; 4 — корпуса; А, Б — выход и вход топочных газов или воздуха соответственно; I — зона подогрева; II—IV — зоны сушки; V — зона охлаждения

40 кг/(м³·ч). В шахтных сушилках целесообразно во многих случаях совмещать сушку с термообработкой высушенного продукта.

Барабанные сушилки непрерывного действия чаще всего используют для сушки кусковых и зернистых материалов, реже — для сушки отформованной пастообразной массы, например типа оксидов железа, меди и др. Начальная влажность материала 5—50 %, конечная — 0,1—2 %. Основной конструктивный элемент — барабан диаметром от 1 до 2,2 м длиной 4—16 м, вращающийся с частотой 1—4 об/мин. Барабан устанавливают с наклоном 2—3°. К внутренней поверхности барабана приварена насадка, обеспечивающая непрерывное пересыпание высушиваемого материала и его перемещение вдоль сушильной камеры. Конструкция насадки определяется типом и свойствами высушиваемого материала.

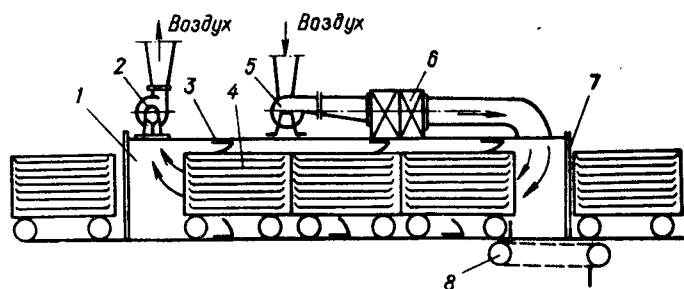


Рис. 4.14. Туннельная сушилка:
1 — туннель; 2 — отсасывающий вентилятор; 3 — диафрагма; 4 — вагонетка; 5 — нагнетательный вентилятор; 6 — калорифер; 7 — двери; 8 — толкатель

В качестве сушильного агента используют воздух или топочные газы с температурой 100—400 °С. Высушиваемый материал и газы движутся прямотоком или противотоком. Линейная скорость сушильного агента не превышает 3 м/с для крупнозернистых материалов и 1,5 м/с для порошкообразных. Коэффициент заполнения барабана высушиваемым материалом 0,05—0,2. Удельная производительность сушилки по влаге составляет 5—60 кг/(м³·ч). Производительность барабанных сушилок, используемых в катализаторных производствах, 50—1250 кг/ч.

Трубчатые сушилки являются разновидностью барабанных и применяются для сушки мелкокусковой массы и кристаллических полупродуктов. Сушилки конструктивно состоят из пучка трубок, наклоненного под углом 8—15°, и заключенного во вращающийся барабан. Внутри трубок движется высушиваемый материал и сушильный агент — горячий воздух. Снаружи трубки обогреваются паром.

Туннельные сушилки применяют для сушки крупнозернистых или кусковых материалов, не создающих большого внешедиффузионного сопротивления процессу сушки. В катализаторных производствах целесообразно использовать при организации крупнотоннажных производств.

Сушилка (рис. 4.14) состоит из туннеля 1 длиной 10—70 м, в который периодически подают многополочные вагонетки 4, загруженные влажным материалом. Материал обычно засыпают на противни (толщина слоя 30—50 мм). Вагонетки располагают вплотную друг за другом и перемещают с помощью толкателя 8. Туннель разделен на зоны, работающие в определенном тепловом режиме. Прямотоком или противотоком подают сушильный агент (воздух, топочные газы) со скоростью не менее 2 м/с. Продолжительность сушки в среднем составляет 15—30 ч.

Камерные сушилки периодического действия находят применение в малотоннажных производствах в основном при сушке зернистых материалов и гранул катализаторов, хотя в них, как и в туннельных сушилках, не исключена возможность высушивания предварительно отформованной пастообразной массы.

Влажный материал засыпают на противни, которые устанавливают в сушильной камере на вагонетку или специальный каркас. Толщина высушиваемого слоя 15—40 мм. Разовая загрузка по сухому продукту 100—600 кг. В качестве сушильного агента используют обычно воздух, подогреваемый в калориферах до 50—250 °С. Подробно конструкции камерных сушилок рассмотрены в работах [51, 180, 181]. Продолжительность сушки в среднем составляет 10—20 ч.

Камерные сушилки позволяют очень плавно регулировать режим сушки. Наибольшее распространение имеют в опытно-промышленных производствах.

Радиационные сушилки в катализаторных производствах начали применять для сушки отформованной пастообразной массы. В таких сушилках теплота передается высушиваемому материалу инфракрасными лучами с длиной волны 0,8—10 мкм, учитывая сравнительно небольшую глубину проникновения инфракрасных лучей (для силикатных композиций, гранул оксида алюминия и других подобных материалов — 5—7 мм), сушку радиацией применяют для продуктов с малой толщиной слоя. При сушке инфракрасными лучами интенсивность испарения влаги, особенно во 2-й период сушки, повышается в десятки раз. По сравнению с конвективной сушкой мощность теплового потока, передаваемая материалу при инфракрасной сушке, в 30—70 раз выше [181]. В качестве генераторов излучения используют электролампы, трубчатые или плоские панели, нагреваемые топочными газами.

Адсорбционно-контактные сушилки используют для ускорения 2-го периода сушки пористых носителей и катализаторов. Адсорбционно-контактная сушка включает следующие операции: смешение гранул высушиваемого материала с порошкообразным сорбентом; выдержка, продолжительность которой должна обеспечить поглощение сорбентом необходимого количества влаги, выделяемой из пор высушиваемого материала; разделение сорбента и высушенного продукта; десорбирование влаги из сорбента. Таким образом, агрегат для адсорбционно-контактной сушки состоит из смесителя, собственно сушилки (барабанного типа), механизированного сита для разделения сорбента и продукта, регенератора сорбента.

Печи для термообработки

Термообработка — одна из важных операций в производстве катализаторов. Обычно это заключительная технологическая стадия, хотя в некоторых производствах аппараты для термообработки используют и в процессах проведения подготовительных операций. Термообработку проводят в прокалочных печах, устройство которых часто весьма сходно с устройством сушилок. Во многих случаях сушку и прокаливание проводят в одном аппарате, разделенном на соответствующие зоны, например в шахтных, бара-

банных, туннельных печах. В аппаратах периодического действия, например камерного типа, операции сушки и прокалики разделены временным интервалом. В большинстве печей теплоносителем служат топочные газы. В малотоннажных производствах и при необходимости создания нейтральной атмосферы используют электрообогрев.

В существующих катализаторных производствах наиболее распространены прокалочные печи шахтного, туннельного и барабанного типа, а для малотоннажных производств — камерные печи. Разработаны также конструкции печей КС с комбинированным радиационно-конвективным нагревом.

Шахтные печи с движущимся под действием гравитационных сил слоем гранулированного или таблетированного катализатора являются наиболее простыми реакторами для термообработки. Их широкое применение в катализаторных производствах обусловлено незначительными потерями катализатора из-за разрушения или истирания, надежностью работы. По конструкции такие печи принципиально не отличаются от описанных выше шахтных сушилок. Значительно более жесткий температурный режим работы печей по сравнению с сушилками сказывается главным образом на выборе конструктивных материалов для изготовления основных элементов. Используют печи периодического и непрерывного действия. Разовая загрузка в печи периодического действия для различных конструкций составляет 400—5000 л. Производительность печей непрерывного действия находится в пределах от 20 до 650 кг/ч. Температура прокалики 500—1440 °C.

В качестве примера на рис. 4.15 показан общий вид многозонной сушильно-прокалочной печи для термообработки ванадиевых катализаторов окисления оксида серы (IV). В зоне I происходит сушка гранул катализатора, поступающих в печь с начальной влажностью 30 %. Температура сушильного агента (топочные газы) на входе 120 °C, на выходе — 100 °C, расход 22 000 м³/ч. Температура катализатора в этой зоне достигает 80 °C. В зонах II и III происходит нагрев катализатора до 500 °C топочными газами, поступающими с температурой 550 °C в количестве 8500 м³/ч. В IV зоне осуществляется прокалика при 600 °C при расходе теплоносителя 2700 м³/ч. В зоне V катализатор охлаждается воздухом до 40 °C. Расход воздуха, поступающего при температуре 20 °C, составляет 3700 м³/ч. Время пребывания катализатора в печи 12 ч. Корпус печи, элементы шахты и туннели-короба в зоне высоких температур выполнены из легирующих сталей X18H10T и X17H13M2T.

В традиционных шахтных печах не всегда удается обеспечить равномерность температур по сечению аппарата, и катализатор испытывает при перемещении существенные перепады температуры, в ряде случаев приводящие (особенно в верхней зоне при повышенной влажности материала) к разрушению гранул. Кроме того, в шахтных печах затруднена термообработка мелкозернистых

материалов из-за опасности их уноса потоком теплоносителя. Для предотвращения таких нежелательных явлений разработаны конструкции шахтных печей, обеспечивающих термообработку в тонком слое при конвективном теплообмене. Принципиальная схема таких печей показана на рис. 4.16. При движении в зазоре между двумя теплообменными поверхностями (толщина зазора 50—200 мм) зернистый материал достаточно равномерно прогревается, а отсутствие вертикальных газовых потоков обеспечивает возможность термообработки даже порошкообразных материалов.

Туннельные печи по устройству принципиально не отличаются от соответствующих конструкций сушилок. В печах такого типа кроме прокаливания можно проводить и спекание оксидов. В большинстве печей в качестве теплоносителя используют топочные газы.

На рис. 4.17 показана туннельная печь производства катализаторов конверсии оксида углерода (II) [186]. Печь прямоугольной формы с арочным сводом футерована шамотным и магнезитохромовым кирпичом. По рельсовым путям передвигаются с помощью толкателя 26 вагонеток, загруженных таблетками носителя катализатора. Печь разделена на шесть температурных зон,

в которых осуществляется сушка, нагрев, прокалика и охлаждение обрабатываемого материала. Температура в зоне сушки 200 °C. Сушильный агент — топочные газы. Время пребывания

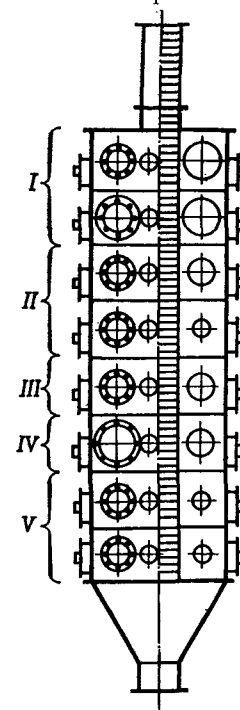


Рис. 4.15. Печь шахтная многозонная

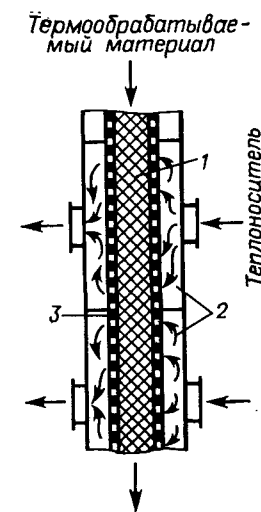


Рис. 4.16. Схема шахтной печи с конвективным теплообменом в тонком слое:
1 — зона прохождения зернистого материала; 2 — зона прохождения теплоносителя;
3 — щели для ввода теплоносителя в слой зернистого материала

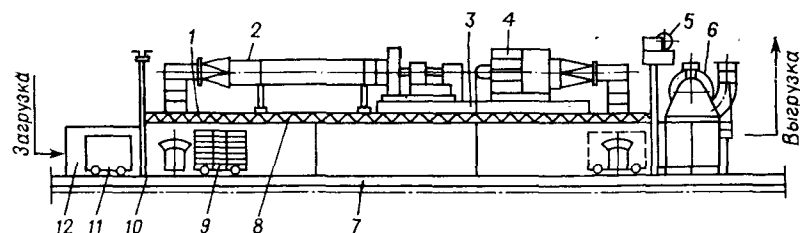


Рис. 4.17. Печь туннельная для прокаливания катализаторов конверсии оксида углерода (II): 1 — каркас печи; 2 — рециркуляционный трубопровод; 3 — площадка; 4 — топка; 5 — механизм для подъема двери; 6 — камера охлаждения; 7 — рельсовый путь; 8 — балка; 9 — тележка; 10 — дверь; 11 — цепной толкатель; 12 — камера загрузки

носителя в зоне — 4 ч. В конце зон нагрева температура таблеток достигает 1740°C за счет теплоты топочных газов, поступающих противотоком движению вагонеток из зоны прокалики, и в результате дополнительного нагрева от сжигания природного газа в обогащенном кислородом воздухе. Продолжительность пребывания материала в зоне нагрева 8 ч. Температуру в зоне прокалики поддерживают в пределах $1790\text{--}1810^{\circ}\text{C}$. Для обеспечения такой температуры смесь природного газа, воздуха и технического кислорода сжигают в отдельном горелочном туннеле. Время пребывания таблеток в этой зоне 4 ч. В трех зонах охлаждения температура носителя с помощью воздуха уменьшается за 10 ч до 50°C . Общая продолжительность термообработки 26 ч. Производительность печи 500 кг/ч.

Когда присутствие продуктов горения отрицательно сказывается на качестве катализатора или необходимо создание строго определенной атмосферы в зоне прокаливания, применяют электрические прокалочные печи. На рис. 4.18 представлена туннельная прокалочная электрическая печь сопротивления. Катализатор прокаливают в кварцевых или

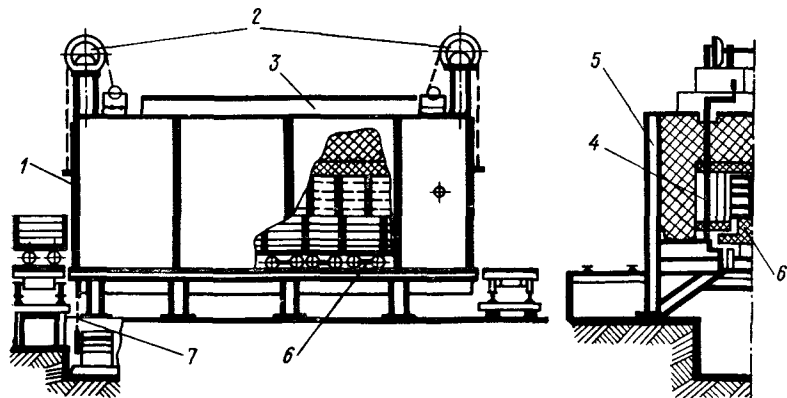


Рис. 4.18. Электрическая туннельная печь:

1 — дверь; 2 — механизм подъема дверей; 3 — электрораспределитель; 4 — нагревательные стержни; 5 — корпус; 6 — тележка; 7 — механизм толкателя

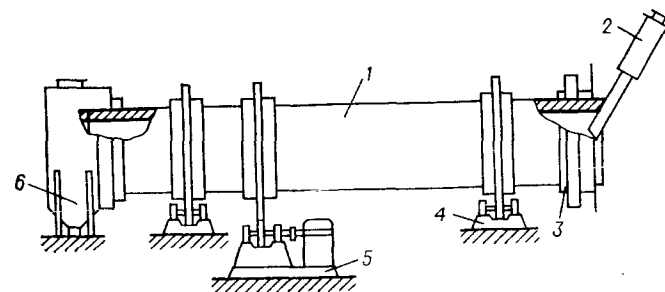


Рис. 4.19. Барабанная прокалочная печь:

1 — барабан; 2 — тещка; 3 — уплотнительное кольцо; 4 — опорная станция; 5 — механизм для вращения барабана; 6 — короб для выгрузки

керамических кюветках, установленных на тележках 6. Корпус 5 печи выполнен из листового и профильного проката. Эта печь по температурному режиму также разбита на несколько зон. В первой зоне происходит нагрев, а в последней — охлаждение прокаленного катализатора. В центральной части печи в специальных нишах вертикально установлены селитровые нагревательные стержни 4. Параболический профиль ниш обеспечивает равномерное отражение тепловых лучей. Зона прокаливания разделена на несколько секций, в каждой из которых установлено 12 селитровых стержней, соединенных по четыре в треугольник. Нагрузку и температурный режим в каждой секции регулируют с помощью трансформаторов в соответствии с технологическим регламентом. Печь футерована шамотом и теплоизолирована минеральной ватой. Для охлаждения прокаленного катализатора и футеровки предусмотрены каналы, снабженные шиберами для регулирования температуры.

Барабанные печи в катализаторных производствах нашли широкое применение. Как правило, в них проводят непрерывные термохимические процессы обжига и восстановления материалов при температуре до 900°C . Теплота термообработываемому материалу передается или непосредственно от раскаленных топочных газов, или через корпус барабана либо керамические муфели. Возможность использования газообразного, жидкого топлива или электронагрева, совмещения операции термообработки и обкатки гранулированных материалов, простота и надежность в эксплуатации обуславливают практическую целесообразность расширения использования этих печей. По конструкции барабанные прокалочные печи и барабанные сушилки близки (рис. 4.19). Диаметр барабанов промышленно освоенных печей 1—1,6 м, длина 8—18 м. Внутри барабаны футерованы огнеупорным кирпичом. Перемещение прокаливаемого материала в сторону выгрузки обеспечивается установкой барабана под углом $2\text{--}8^{\circ}$ к горизонту.

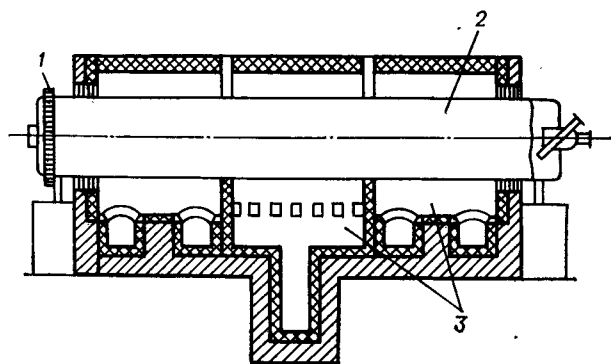


Рис. 4.20. Печь барабанная топливная непрямого нагрева:
1 — приводной механизм; 2 — барабан; 3 — камеры нагрева

Печи для термообработки материалов, допускающих прямой контакт с топочными газами, оборудованы отдельно стоящими топками или откатными головками, служащими топочными камерами. Топочные газы и обрабатываемый материал движутся прямооток или противоток. Рабочая температура в зоне прокали в таких печах достигает 650°C . Производительность — $40\text{--}500\text{ кг/ч}$.

В тех случаях, когда недопустим прямой контакт прокаливаемого материала и топочных газов или воздуха, используют топливные или электрические барабанные печи непрямого нагрева. В таких печах вращающийся барабан помещен внутри пламенной (рис. 4.20) или электрической нагревательной камеры.

Барабанные электропечи целесообразно использовать для тепловой обработки в нейтральной или восстановительной атмосфере сыпучих порошкообразных материалов. Основным элементом электропечи (рис. 4.21) [186] является нагревательная камера 5,

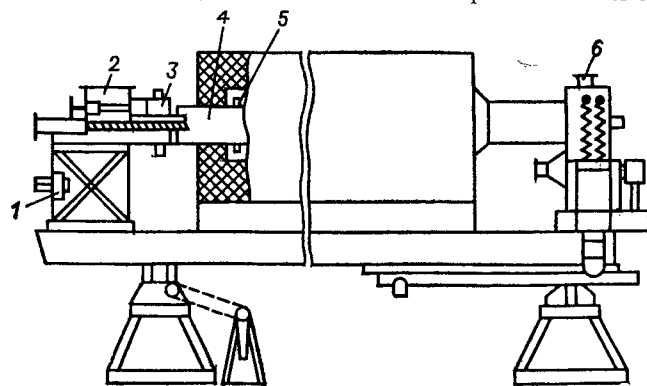


Рис. 4.21. Печь барабанная электрическая:
1 — привод механизма загрузки; 2 — механизм загрузки; 3 — загрузочная головка; 4 — барабан; 5 — нагревательная камера; 6 — разгрузочная головка

вращающийся барабан 4, загрузочные и разгрузочные механизмы. Электронагреватели выполнены в виде съемных рамок из нихромовой ленты. Они расположены на своде и поде нагревательной камеры.

Барабанные электропечи выполнены из хромоникелевых сталей и допускают эксплуатацию при температуре до 900°C . Мощность печей $10\text{--}200\text{ кВт}$. Производительность до 70 кг/ч .

Печи с кипящими слоями рационально применять при термообработке прочных катализаторов, обладающих высокой устойчивостью к истиранию. Таким условиям в основном отвечают катализаторы, предназначенные для эксплуатации в реакторах с кипящими (взвешенными, псевдооживленными) слоями. Изотермичность при термообработке в кипящем слое исключает как локальные перегревы катализатора, так и возможность недостаточного прокаливания; не происходит спекания и слеживания катализатора. При этом термообработку совмещают с обкаткой частиц для удаления механически непрочного поверхностного слоя, сглаживания острых кромок и придания частицам сферической формы. Теоретические основы работы высокотемпературных установок с кипящими слоями приведены в [35, 187, 188].

Главным недостатком однозонных печей КС является повышенный расход теплоты, поскольку для псевдооживления большинства катализаторов требуются относительно высокие линейные скорости газа. Снижение же общего расхода теплового агента за счет повышения высоты слоя при одновременном уменьшении диаметра печи невыгодно из-за большого гидравлического сопротивления взвешенного слоя.

Более целесообразно применение многозонных печей КС, в которых теплота топочных газов, выходящих из зоны прокали, используется для нагрева в режиме псевдооживления поступающего на термообработку катализатора, а теплота катализатора, отводимого из зоны прокали, обеспечивает нагрев воздуха, подаваемого затем в топку. Многозонные печи КС для прокали катализаторов имеют производительность до 800 кг/ч .

При прокатке в печах КС газораспределительная решетка принимает основную тепловую нагрузку. Поэтому газораспределитель должен не только равномерно распределять тепловой агент по сечению аппарата, но и выдерживать высокие термические напряжения, не окисляясь и не деформируясь при температурах, существенно выше 650°C . Для работы до 800°C используют решетки и колпачки из высоколегированных сталей. Для более высоких температур применяют решетки из жаропрочных силикатных материалов, не подвергающихся короблению. Удельная тепловая нагрузка в печах КС достигает $1,5 \cdot 10^3\text{ кВт/м}^2$.

С целью снижения тепловой нагрузки на газораспределительный узел весьма перспективен радиационный нагрев кипящего слоя путем излучения нагретой поверхности, расположенной над

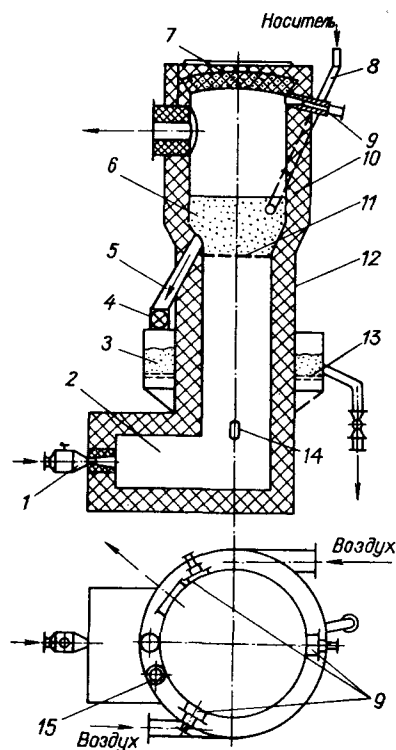


Рис. 4.22. Прокалочная печь с конвективно-радиационным нагревом кипящего слоя: 1 — форсунка; 2 — форкамера; 3 — камера охлаждения прокаленного продукта; 4 — питатель; 5, 8 — течки для выгрузки и загрузки катализатора; 6 — кипящий слой; 7 — свод; 9 — горелки; 10 — футеровка; 11, 13 — решетки; 12 — корпус; 14 — фурма для подачи воздуха; 15 — штуцер для ввода и вывода воздуха

кипящим слоем прокаливаемого материала. Печи с радиационным нагревом кипящего слоя прошли опытную проверку при прокаливании силикагелей и алюмосиликатов, используемых при производстве ряда катализаторов [189]. Выявлены основные достоинства таких печей — возможность псевдоожигения газом с невысокой температурой и взаимозависимость подвода теплоты и взвешивающего агента, что позволяет использовать в качестве последнего газы, безвредные для прокаливаемого материала.

Перспективны также печи с комбинированным

нагревом кипящего слоя — радиационным излучением и конвективным теплообменом с горячим тепловым агентом, вдуваемым под газораспределительную решетку.

На рис. 4.22 показана прокалочная печь с конвективно-радиационным нагревом кипящего слоя алюмосиликатного катализатора и носителя. В нижней части печи расположена топочная камера, в которой сгорает смесь природного газа (расход $20 \text{ м}^3/\text{ч}$) с воздухом. Температуру газов, поступающих под газораспределительную решетку 11 (выполнена из стали Х17Н3М2Т), поддерживают в пределах $790\text{--}800^\circ\text{C}$. Цилиндрический корпус 12 печи футерован диатомитовым и шамотным кирпичом. В пространстве между решеткой 11 и сферическим сводом из жаропрочного бетона находится зона прокали с кипящим слоем 6 термообрабатываемого материала. Свод 7 разогревается тремя газовыми горелками до 300°C . Подача природного газа в горелки — $25 \text{ м}^3/\text{ч}$. Излучение свода обогревает поверхность «зеркала» кипящего слоя, образующегося при прохождении топочных газов со скоростью $0,7\text{--}0,8 \text{ м/с}$. Глубина прогрева $5\text{--}6 \text{ мм}$ при общей высоте кипящего слоя $400\text{--}500 \text{ мм}$ и подаче исходного катализатора через течку 8 85 кг/ч .

Вследствие интенсивного перемешивания в условиях псевдоожигения время пребывания частиц термообрабатываемого материала в зоне интенсивного инфракрасного облучения не превышает нескольких секунд, в течение которых частицы прогреваются примерно до 1000°C , а затем смешиваются в глубине слоя с менее нагретыми частицами, отдавая избыток теплоты. Это обеспечивает возможность поддерживать температуру кипящего слоя на несколько десятков градусов выше температуры топочных газов, проходящих через решетку 11. Катализатор (носитель) из зоны прокали через течку 5 выводят в кольцевую камеру охлаждения 3. Ширина зоны охлаждения 500 мм . Через газораспределительную решетку 13 пропускают воздух, обеспечивающий при скорости $0,5 \text{ м/с}$ псевдоожигение катализатора и охлаждение его до $40\text{--}50^\circ\text{C}$.

Воздух, выходящий из камеры охлаждения, используют для сжигания природного газа в топочной камере. Теплоту топочных газов, выходящих из зоны прокали с температурой до 1100°C , используют для сушки катализаторов или носителей.

Внутренний диаметр печи $1\text{--}1,2 \text{ м}$, высота — 9 м ; производительность — до 2 т/сут .

Испытания носителя, прокаленного в радиационной печи КС, показали, что для получения продукта с требуемыми прочностными характеристиками время пребывания частиц в прокалочной зоне может не превышать 1 ч . При прокаливании в условиях стационарного слоя (в муфельных и туннельных печах) соответствующее время должно быть не менее 5 ч .

Подобные конструкции печей целесообразно применять для термоактивации катализаторов, например при получении активных форм оксида алюминия при быстром нагреве гидроксида (в виде глинозема) в высокотемпературном кипящем слое.

Камерные прокалочные печи, как правило, выполняют с электрическим обогревом и используют в малотоннажных катализаторных производствах или когда требуется проводить процессы при температурах, превышающих 1000°C . В них осуществляют спекание оксидов металлов, восстановление металлческих активных компонентов из оксидов. Их применяют также при производстве плавящихся катализаторов. Например, при производстве катализаторов для синтеза аммиака плавление железа с введением промоторов осуществляют в индукционной печи при разовой загрузке 150 кг сырья [186]. Мощность печи 100 кВт . Процесс проводят при 1600°C . Печь периодического действия. Длительность цикла $1,5 \text{ ч}$.

Камерные печи сопротивления используют при производстве катализаторов из плавленого оксида ванадия (V) и других катализаторов.

МАШИНЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

К этой группе оборудования катализаторных предприятий относят машины для измельчения и классификации твердых материалов, смешения и уплотнения сыпучих и пастообразных полупродуктов, а также для гранулирования и таблетирования катализаторов. В настоящем разделе рассмотрены основные машины и устройства из весьма многочисленного и разнообразного оборудования.

Оборудование для измельчения

В производстве катализаторов процесс измельчения включен во многие технологические схемы, так как от величины удельной поверхности твердых материалов зависят скорость гетерогенных химических процессов и интенсивность многих операций, сопровождающихся массообменом. От размера частиц во многом зависит однородность смешения при подготовке различных формовочных смесей, а также условия гранулирования и таблетирования катализаторов. Конструкции, методы расчета и вопросы эксплуатации помольно-дробильного оборудования подробно рассмотрены в работах [190—192]. Для измельчения используют различные машины, выбор которых для конкретных процессов определяется необходимой степенью измельчения, размером исходных кусков (частиц) материала, его физико-химическими свойствами. Последние во многом обуславливают выбор способа измельчения.

В производстве катализаторов исходный кусковой материал, как правило, имеет размеры не более 150 мм, а в большинстве продуктов после конечного измельчения должен преобладать класс частиц с размерами менее 100 мкм. С учетом этого в производстве катализаторов процессы измельчения условно делят на дробление и помол.

Для дробления используют различные типы дробилок, обеспечивающие получение целевой фракции 0,5—5 мм, для помола — мельницы. При грубом помоле целевые фракции должны содержать частицы с размером 50—500 мкм, при тонком — 10—50 мкм. Для некоторых процессов необходимо обеспечить сверхтонкий помол с целевой фракцией менее 10 мкм. Физические свойства измельчаемого материала особенно влияют на выбор оборудования для процесса помола.

Материалы, подвергаемые помолу, можно условно разбить на 3 группы, характерные для каталитических производств. Первая группа — материалы, состоящие из крупных монокристаллов и кристаллических сростков. Разрушения при измельчении происходят в основном в местах сращивания кристаллов или по плоскостям кристаллической решетки. Помол таких материалов целесообразно проводить на барабанных шаровых, вибрационных или роликовых мельницах, а для тонкого помола использовать струйные мельницы.

Ко второй группе можно отнести материалы, состоящие из мелкокристаллических частиц с размером 1—5 мкм, которые образуют крупные зерна из слабоагрегированных частиц. При их измельчении происходит лишь дезагрегация материала до сравнительно крупных зерен. Для помола целесообразно использовать ударно-центробежные мельницы.

К третьей группе относят материалы, содержащие спекшиеся частицы после термообработки. Для измельчения следует применять мокрые шаровые и струйные мельницы.

Дробилки. Дробление твердых хрупких материалов проводят раздавливанием и ударом, мягких пород — ударом, а пластичных и вязких (глинистые материалы с влажностью до 20 %) — изгибом в сочетании с истиранием. Соответственно применяют щековые, конусные, молотковые и валковые дробилки.

Щековые дробилки используют для операций крупного дробления, необходимых для подготовки исходных материалов при производстве катализаторов, например при дроблении горных пород и кусков силиката натрия для алюмосиликатных катализаторов и носителей, при измельчении магнетита и др. Их применяют также при производстве ряда плавящихся катализаторов.

При начальной крупности кусков 20—400 мм степень измельчения в таких дробилках составляет 4—10; целевая фракция 5—30 мм.

Конструкции, методики щековых дробилок описаны в работах [51, 190—193]. Обычно для катализаторных производств номинальная производительность щековых дробилок (0,5—15 м³/ч) значительно выше необходимой. Поэтому при наличии буферной емкости для приема и накопления продукта дробилку используют периодически.

Конусные дробилки мелкого дробления обеспечивают измельчение кускового материала с максимальным размером 40—100 мм до конечного размера 3—10 мм. Производительность конусных дробилок, выпускаемых промышленностью и используемых в катализаторных производствах, 0,5—1 м³/ч. Область применения та же, что и для щековых дробилок [193].

Молотковые дробилки обеспечивают дробление материалов первой группы, не содержащих значительных примесей абразивных частиц, и дезагрегацию материалов второй группы. Материал измельчается ударом быстро вращающихся молотков 5, закрепленных на роторе, а также ударом о броневые плиты 2 корпуса, на который отбрасывается материал. Дробилки выпускают однороторные и двухроторные. Размер частиц измельченного материала зависит от размера отверстий в колосниковой решетке 4.

Частота вращения ротора 750—4500 об/мин. Окружная скорость молотков достигает 50 м/с. Крупные и твердые абразивные частицы (с твердостью по шкале Мооса > 4) вызывают быстрый

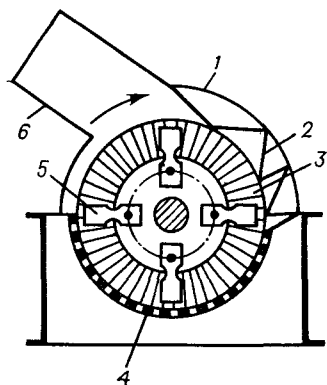


Рис. 4.23. Однороторная четырехрядная молотковая дробилка С-218:

1 — корпус; 2 — броневая плита; 3 — торцевая броня; 4 — решетка; 5 — молоток; 6 — приемная воронка

износ ударных тел и корпуса. Это основной недостаток молотковых дробилок. Их преимущества — компактность, высокая интенсивность, надежность в работе.

На рис. 4.23 показана однороторная четырехрядная дробилка С-218, используемая в катализаторных производствах для дробления материалов типа каолина. Производительность 3000 кг/ч, диаметр ротора 600 мм, число молотков 10. Размер конечных кусков менее 5 мм. Известно успешное применение однороторных однорядных дробилок для измельчения мела, оксида цинка, магнетита, оксидов никеля. Производительность находится в пределах 100—2000 кг/ч, целевые фракции — от 1—3 до 0,1—1 мм. В однорядных дробилках по мере износа молотков увеличивается крупность дробления, в многорядных предусмотрена возможность регулирования зазора за счет подвижности решеток.

Валковые дробилки применяют в основном для мелкого дробления при подготовке кусковых носителей в производстве ряда смешанных и осажденных катализаторов. Из большого числа машин для мелкого дробления наибольшее распространение в катализаторных производствах нашли валковые дробилки, работающие по принципу раздавливания и раскалывания материала между двумя вращающимися валками. На дробилках с гладкими валками можно дробить продукты любой твердости и абразивности, если подобрать соответствующий материал валков. Износ валков, изготовленных из твердого чугуна или стали, составляет 5—100 г на 1 т дробленого материала.

На рис. 4.24 представлена конструкция валковой дробилки СМ-12, используемой для дробления плавящихся катализаторов. Для улучшения захватывающей способности валков на одном из них сделаны продольные выемки. Диаметр валков 600 мм, частота вращения 400 об/мин. Максимальная крупность дробимого материала 75 мм, фракция после дробления — 0,1—7 мм. Производительность 2000 кг/ч. Дробилки с гладкими валками применяют также для дробления оксидов железа, хрома. Производительность дробилок от 50 до 300 кг/ч.

В производстве плавящихся катализаторов нашли применение валковые зубчатые дробилки, валки которых образованы набором на вал колец с зубьями. Кольца изготовлены из марганцовистой стали, содержащей 10—14 % Мп. Производительность 100—200 кг/ч. Размер исходных кусков 50—150 мм, конечных — 2—3 мм.

Удельный расход энергии, затрачиваемой на дробление, составляет 1—2 кВт·ч на 1 т продукта для твердых материалов и 0,5—1,5 кВт·ч/т для хрупких и мягких.

Разновидностью валковых дробилок являются вальцево-штырьевые, используемые в катализаторных производствах для ломки жгутов на гранулы.

Мельницы. В катализаторных производствах наибольшее распространение получили шаровые, дезинтеграторные, дисмембраторные, трубчатые вибрационные, струйно-противоточные мельницы и их разновидности.

Шаровые мельницы — наиболее распространенные машины из всех известных для тонкого измельчения. На них можно проводить помол не только сухих материалов, но и суспензий. В шаровых мельницах материал подвергается многократному воздействию мелющих тел (стальные, чугунные, фарфоровые, керамические шары) при вращении пустотелого барабана, частично заполненного материалом, подлежащим помолу, и мелющими телами. Вследствие простоты замены мелющих тел при их износе на шаровых мельницах можно использовать очень твердые и абразивные материалы. В катализаторных производствах мельницы применяют для тонкого измельчения материалов первой группы, для тонкой дезагрегации материалов третьей группы в виде водных суспензий.

Преимущественное применение нашли мельницы периодического действия, предназначенные для сухого и мокрого измельчения. Объем мельниц, используемых в катализаторных производствах, 1—3 м³. Если по техническим условиям недопустим примол металла к измельчаемому материалу, корпус мельницы футеруют фарфоровой или диабазовой плиткой, а мелющие тела изготавливают из фарфора, диабаза, корунда и пр. Диаметр барабана

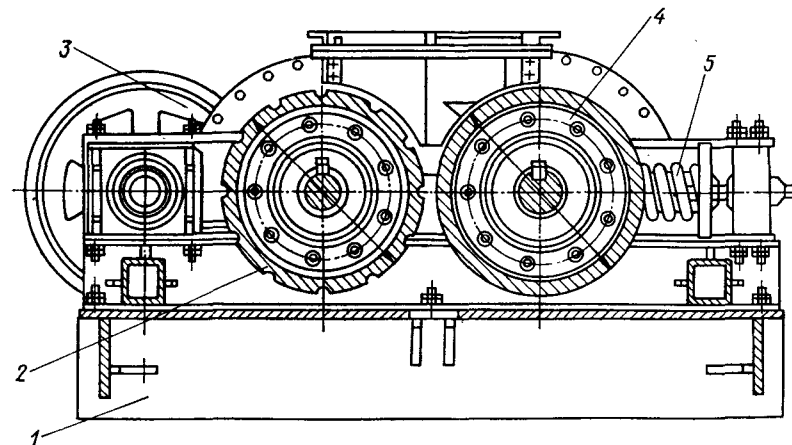


Рис. 4.24. Валковая дробилка:

1 — станина; 2, 4 — валки; 3 — шквн; 5 — пружина

1—1,5 м, производительность 25—550 кг/ч. Размер частиц исходных материалов 3—20 мм, после помола — 0,04—0,1 мм. Основное применение находят при помоле глинозема, диатомита и др. Производительность мельниц непрерывного действия — до 150 кг/ч. При сухом способе помола измельченный материал выводится из барабана потоком воздуха, поступающим со стороны питающей цапфы. Мельница работает в замкнутом цикле с сепаратором, в котором происходит разделение зерен на классы. Грубые классы зерен возвращаются в мельницу, а тонкие выносятся в циклон, где отделяются от воздуха.

Подробные конструкции, методики расчета приведены в работах [51, 193].

Дезинтеграторные мельницы — разновидность ударно-центробежных машин. Дезинтегратор (рис. 4.25) состоит из двух дисков 2, 4, заключенных в кожух и вращающихся с большой скоростью в противоположные стороны (1500—2000 об/мин). На дисках закреплены концентрическими рядами штифты (стержни) 3. Материал загружают через боковую воронку 1, откуда он поступает в центральную часть полости между двумя вращающимися дисками. Проходя через все ряды штифтов, движущихся встречно с большой скоростью (относительная окружная скорость периферийного ряда штифтов достигает 200 м/с), материал измельчается, отбрасывается к стенке и выводится через отверстие, расположенное в нижней части кожуха.

Из-за сложности смены изношенных штифтов в дезинтеграторах целесообразно измельчать только материалы второй группы, свободные от частиц с твердостью по шкале Мооса более 4. Тонкая дезагрегация материала в основном достигается в результате истирания. Производительность дезинтеграторных мельниц, ис-

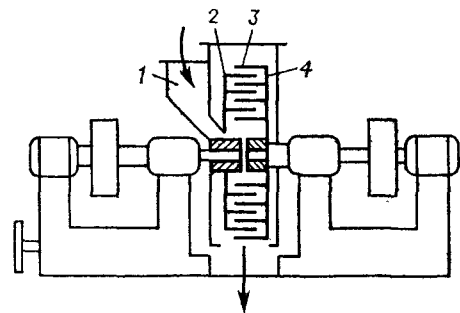


Рис. 4.25. Дезинтегратор:
1 — загрузочная воронка; 2, 4 — диски; 3 — штифты (пальцы)

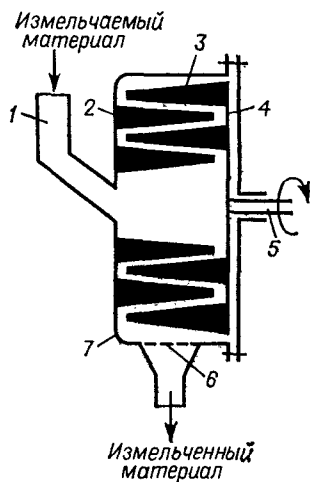


Рис. 4.26. Внешний вид дисмембратора:
1 — загрузочная воронка; 2, 3 — пальцы; 4 — вращающийся диск; 5 — вал; 6 — решетка; 7 — неподвижный диск

пользуемых в катализаторных производствах, 300—1000 кг/ч. Размер исходных частиц материала 20—30 мм, после измельчения 0,05—0,1 мм.

Дисмембраторные мельницы по принципу работы подобны дезинтеграторным. Отличие состоит в том, что в них один диск вращается, а другой неподвижен. Частота вращения подвижного диска (диаметр 250—600 мм), выше, чем у дезинтеграторных мельниц, и составляет 2000—5000 об/мин. На рис. 4.26 показан внешний вид дисмембраторной мельницы. Материал крупностью не более 30 мм поступает из бункера в загрузочную воронку 1. Подвижный диск 4 со штифтами 3 закреплен на валу 5, а неподвижный диск 7 со штифтами 2 прикреплен к откидной крышке. Разгрузка измельченного материала осуществляется через кольцевую решетку 6. Частицы материала с размером больше диаметра отверстий решетки циркулируют в мельнице между решеткой и внешним рядом штифтов. Сильно абразивные материалы вызывают быстрый износ штифтов, поэтому дисмембраторные мельницы целесообразно использовать только для дезагрегации материалов второй группы. Тем не менее в производстве катализаторов их используют и для помола оксидов меди, алюминия, карбоната никеля. В них также измельчают катализаторы типа никеля на диатомите, прокаленные продукты средней твердости, ионообменные смолы и др.

Производительность 50—1000 кг/ч; размер частиц после измельчения 0,1—1 мм.

Вибрационные мельницы состоят из цилиндрического барабана, совершающего 3000—6000 колебаний в минуту с небольшой амплитудой. Барабан на 70—80 % загружен мелющими телами (шарики из карбида вольфрама, стали, фарфора диаметром 6—18 мм) и измельчаемым материалом. За счет ударов и истирания обеспечивают получение целевой фракции (0,03—0,1 мм) практически для любых материалов. Основным недостатком вибромельниц — малый срок службы корпуса, опор, большой разогрев и шум во время работы. В катализаторных производствах используют усовершенствованные вибромельницы фирмы Гумбольдт (ФРГ), в которых барабаны небольшого диаметра (200—300 мм) сблокированы по 2—4 штуки в одной мельнице, с возможностью параллельного или последовательного прохождения материала через барабаны (рис. 4.27). Удлинение пути при последовательном соединении барабанов позволяет уменьшить конечный размер частиц до 5—10 мкм, а малый диаметр барабанов — снизить шум.

Струйные мельницы применяют для тонкого помола материалов. Их работа основана на самоизмельчении при взаимных ударах частиц, движущихся с высокой скоростью (200—500 м/с) в газовых струях.

В катализаторных производствах применяют струйно-центробежные и струйные противоточные мельницы. В них проводят

тонкий помол оксидных катализаторов, алюмината кальция и других мелкозернистых материалов (начальный размер частиц 0,1—2 мм).

В струйно-центробежных мельницах устанавливают большое число сопел, обеспечивающих пересечение струй газа, содержащих твердые частицы. В местах пересечения происходят соударения частиц, вызывающие их разрушение. Схема работы представлена на рис. 4.28. Воздух поступает по трубе 1 в распределительный коллектор 2, а затем через сопла 3 с высокой скоростью в помольно-разделительную камеру 4. Струи пересекаются под углом и образуют многоугольник с центром на вертикальной оси камеры. Через трубу 6 в помольную камеру поступает измельчаемый материал, который подсасывается газовыми струями и ускоряется в них. В точках пересечения струй твердые частицы измельчаются с образованием в центральной области кругового циркулирующего потока, в котором происходит сепарация частиц. Крупные частицы отбрасываются к внешней стенке помольной камеры, мелкие, располагающиеся ближе к центру, отводятся по трубе 7 в приемник 8 готового продукта. По центральной трубе 5 отводят отработанный энергоноситель. В некоторых конструкциях в качестве энергоносителя используют не воздух, а пар при 500—600 К. Средний размер полученных после измельчения частиц около 10 мкм.

Схема работы струйно-противоточной мельницы показана на рис. 4.29. Воздух (или пар) под давлением 0,5—1 МПа подают

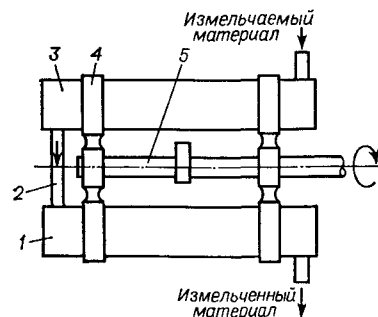


Рис. 4.27. Внешний вид двухтрубной вибрационной мельницы непрерывного действия фирмы Гумбольдт:

1 — нижний корпус; 2 — гибкая переточная труба; 3 — верхний корпус; 4 — траверса; 5 — вибратор

Рис. 4.28. Струйная мельница с плоской помольной камерой:

1 — трубопровод; 2 — распределительный коллектор; 3 — сопла; 4 — помольно-разделительная камера; 5 — центральная труба сепаратора; 6 — питающая труба; 7 — периферийная труба сепаратора; 8 — приемник готового продукта

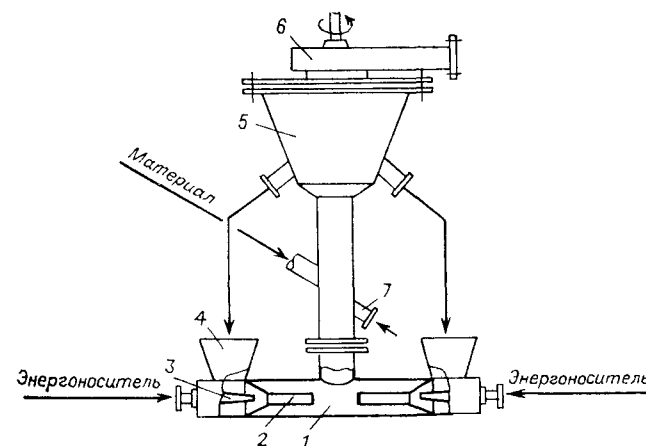


Рис. 4.29. Принципиальная схема струйно-противоточной мельницы:

1 — камера; 2 — разгонная трубка; 3 — сопло; 4 — загрузочная воронка; 5 — сепаратор; 6 — патрубок для вывода пылегазовой смеси; 7 — патрубок для подсоса дополнительного воздуха

в сопла 3, на выходе из которых он эжектирует частицы измельчаемого материала, поступающего из загрузочных воронок 4. Пройдя через разгонные трубки 2, в которых скорость достигает 200—400 м/с, струи в помольной камере 1 взаимно сталкиваются, при соударениях частицы твердого материала разрушаются и выводятся в сепаратор 5. Крупные частицы с размером более 50—70 мкм возвращаются в загрузочные воронки 4 для повторного измельчения, целевая фракция (размер частиц менее 60 мкм) отводится через патрубок 6 с воздушным (паровым) потоком для последующего отделения.

Область применения струйных мельниц в катализаторных производствах расширяется благодаря малому загрязнению твердых продуктов, возможности совмещения операций помола и сепарации и обеспечению тонкого помола, недостижимого в шаровых и вибрационных мельницах.

Машины для смешения и пластификации материалов

Для перемешивания различных порошковых масс, например оксидов меди, алюминия, хрома, никеля, цинка, твердых керамических сырьевых материалов, композиций типа смеси каолина, активного гидроксида алюминия с оксидами металлов и др., для приготовления пастообразных масс на основе гидроксида алюминия, железа, паст ванадиевых катализаторов, для перемешивания солей в катализаторных производствах применяют однофазные и двухфазные лопастные смесители периодического и непрерывного действия, шнековые двухфазные машины, смесительные бегуны. Для обеспечения высококачественного смешения порошкообразных материалов используют циркуляционные смесители с псевдоожиженным слоем.

Режим и качество смешения оказывают наиболее существенное влияние на последующие операции формовки или таблетирования контактных масс. Качество смешения оценивают по коэффициенту неоднородности B [194, 195]:

$$B = (100/C_0) \sqrt{\sum_{i=1}^m (C_i - C_0)^2 m_i / (m-1)}.$$

Здесь C_0 — концентрация одного из компонентов при идеально равномерном распределении или средняя концентрация в пробах; C_i — концентрация этого компонента в i -й пробе; m_i — число проб с концентрацией C_i ; m — общее число проб.

Для многих практических случаев $B \leq 10\%$. Для обеспечения стабильных реологических свойств коэффициент неоднородности стремятся выдерживать на минимально возможном уровне. Значение B уменьшается с увеличением продолжительности смешения. Однако для конкретных физических свойств перемешиваемых материалов каждый тип смесителя характеризуется предельным значением коэффициента неоднородности $B_{пр}$. В лучших современных конструкциях смесителей удается достигать $B_{пр} = 2 \div 3\%$.

Лопастные смесители в производстве катализаторов наиболее часто применяют при смешении пастообразных материалов и порошков. Смесители состоят из металлического корыта, в котором установлены один или два вала с лопастями. Смесители непрерывного действия отличаются большей длиной валов и корыта по сравнению с периодически действующими смесителями. Как правило, качество смешения в смесителях периодического действия выше, так как при одинаковой конструкции смесителей непрерывного и периодического действия у последних время пребывания материала в зоне смешения не лимитировано конструкцией и режимом перемешивания.

Двухвальный смеситель непрерывного действия показан на рис. 4.30. В корпусе 2 вращаются навстречу друг другу два вала 3 с закрепленными по винтовой линии лопастями 4. Угол установки лопастей можно менять. Соответственно изменяется и скорость продвижения массы от места загрузки к узлу выгрузки. С уменьшением срока пребывания массы увеличивается производительность, но ухудшается качество перемешивания. Оптимальный угол установки лопастей подбирают экспериментально. Когда требуется достичь особо высокого качества перемешивания при использовании машин непрерывного действия, применяют двухвальные противоточные смесители, в которых лопасти каждого вала перемещают материал в противоположных направлениях. Вследствие того, что один вал вращается с более высоким числом оборотов, чем второй, смешиваемая масса движется возвратно-поступательно. При этом обеспечивается высокое качество смешения при гибкой регулировке производительности.

Двухвальный лопастной смеситель периодического действия (рис. 4.31) имеет Z-образные лопасти в виде двух коленчатых ва-

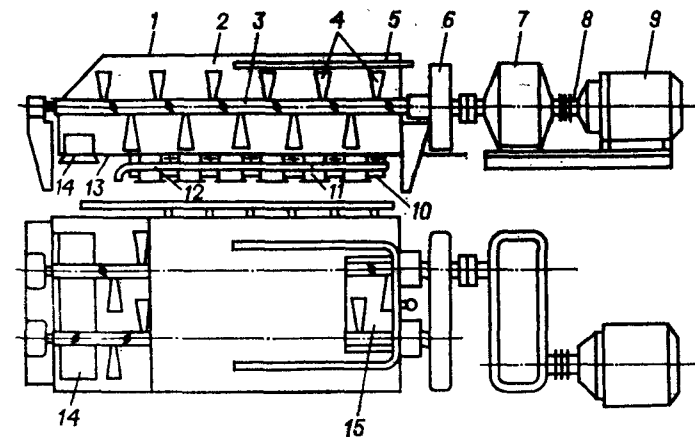


Рис. 4.30. Двухвальный смеситель непрерывного действия:

1 — крышка; 2 — корытообразный корпус; 3 — валы; 4 — лопасти; 5 — водопровод; 6 — зубчатая передача; 7 — редуктор; 8 — муфта; 9 — электродвигатель; 10 — кожух; 11 — конденсационные цилиндры; 12 — паропровод; 13 — динше; 14 — разгрузочный люк; 15 — загрузочный люк

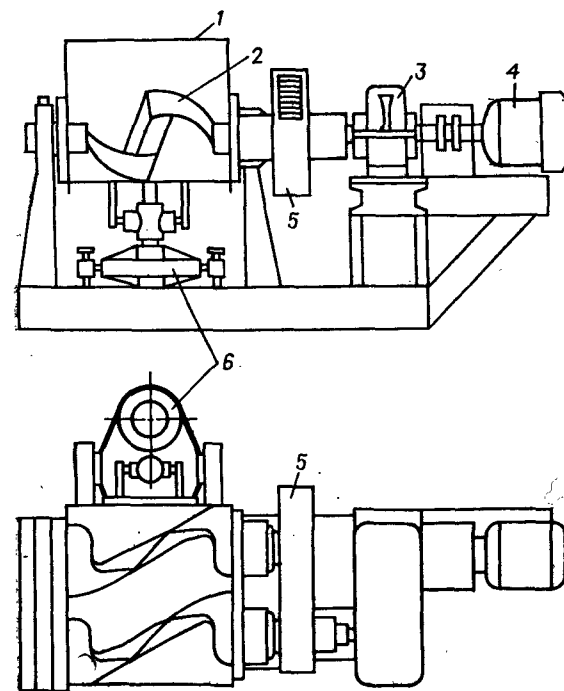


Рис. 4.31. Двухвальный лопастной смеситель периодического действия:

1 — корыто; 2 — валы; 3 — редуктор; 4 — электродвигатель; 5 — зубчатая передача; 6 — устройство для поворота корыта

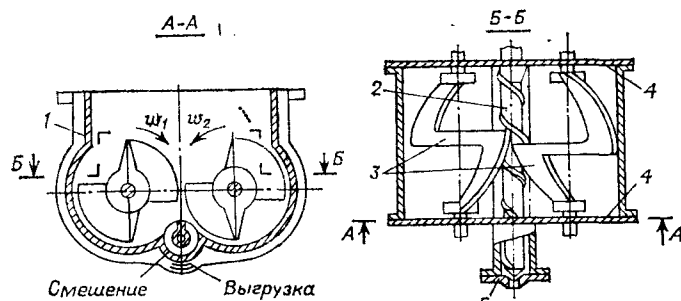


Рис. 4.32. Двухроторный смеситель для паст с транспортирующим шнеком:
1 — смесительная камера; 2 — реверсивный шнек; 3 — лопасти; 4 — торцевые съемные крышки; 5 — фильера

лов 2. Валы вращаются навстречу друг другу. Для разгрузки смесителя имеется устройство 6, переворачивающее корыто 1 в период выгрузки материала.

Для пастообразных материалов перспективно применение смесителей с реверсивным шнеком 2 (рис. 4.32), предназначенным для разгрузки готовой смеси и ее уплотнения. Шнек включается в период разгрузки смесителя, при вращающихся перемешивающих лопастях 3. Шнек транспортирует перемешанную массу к периферии смесительной камеры 1 и сбрасывает ее через фильеру 5, обеспечивающую необходимое уплотнение пасты.

Лопастные смесители периодического действия, используемые в катализаторных производствах, имеют смесительную камеру объемом от 0,04 до 1,8 м³. Частота вращения валов 10—60 об/мин. Мощность привода 5—50 кВт. Продолжительность смешения 0,5—1 ч. $B_{пр} = 8 \div 14 \%$. Производительность 30—150 кг/ч.

Смесительные бегуны используют для приготовления плотных сыпучих масс с малым газонаполнением, а также для перемешивания и подготовки густых паст. Диаметр чаши 1—1,3 м, диаметр катков 0,5—1,4 м, ширина 0,1—0,35 м, частота вращения 6—20 об/мин. $B = 4 \div 14 \%$, т. е. смесительные бегуны могут обеспечивать высокое качество смешения.

Технико-экономическое сравнение основных типов смесителей рассмотрено в работах [51, 194].

Гомогенизаторы применяют для повышения однородности суспензий при введении в жидкую фазу твердых компонентов. Гомогенизатор представляет собой резервуар вместимостью от 0,5 до 3 м³, внутри которого вращается вертикальный вал с несколькими рядами лопастей. Снизу через газораспределительные касеты подается воздух. Принцип работы гомогенизатора заключается в обеспечении пневмомеханического перемешивания массы, находящейся во взвешенном состоянии. Перемешивание и равномерное распределение твердой фазы и ее дезагрегация осуществляются за счет циркуляционного движения массы и горизон-

тального движения частиц под действием лопастей. Производительность гомогенизаторов непрерывного действия 1—6 м³/ч. Среднее время пребывания суспензии в аппарате 10—20 мин.

Оборудование для классификации материалов

При обработке зернистых материалов возникает необходимость или выделения фракций определенных размеров, или отделения от обрабатываемого материала посторонних примесей и включений. Из разнообразных способов разделения сыпучих материалов на фракции в катализаторных производствах наиболее распространено грохочение (просеивание через сита и решетки), осуществляемое на вибрационных (инерционных) и барабанных грохотах.

Вибрационные грохоты представляют собой набор установленных друг над другом плоских сит (от 2 до 5), закрепленных на раме и совершающих круговые, эллиптические или возвратно-поступательные в вертикальной плоскости колебания с малой амплитудой. Колебания вызываются или за счет вращения дебалансного вала, или с помощью электромагнитного вибратора. Разделение материала на фракции происходит в процессе перемещения его по наклонно установленным ситам, совершающим колебательные движения со сложной траекторией. Применяемые в катализаторных производствах вибрационные грохоты имеют производительность 60—1000 кг/ч. Площадь сит, применяемых в различных марках грохотов, лежит в пределах 0,2—2,5 м², частота колебаний 400—3000 мин⁻¹, амплитуда 1—4 мм. Размер ячеек сит от 0,3 до 15 мм. Конструкции и методики расчета виброгрохотов рассмотрены в работе [193].

Барабанные грохоты обеспечивают рассев материалов по фракциям в результате вращения корпуса, установленного под углом до 7° к горизонту. Корпус выполнен из перфорированных обечаяек, решеток, согнутых по цилиндрической либо конической поверхности, многогранных барабанных сит. При вращении корпуса зернистый материал перемещается от решеток с мелкими отверстиями к обечайкам с крупными отверстиями. Отсутствие вибраций позволяет в катализаторных цехах устанавливать такие грохоты в верхних этажах зданий и в передвижных установках. Производительность 100—1500 кг/ч, диаметр барабана 0,3—1,2 м, частота вращения 10—70 об/мин. Длина барабана для различных типов барабанных грохотов 1,2—5 м. Размеры отверстий в барабанных ситах от 1 до 20 мм.

Машины и устройства для формовки и гранулирования

Формовка и гранулирование служат для получения контактной массы в виде частиц определенной формы и размеров, обеспечивающих необходимые кинетические параметры проведения каталитического процесса (скорость, избирательность и др.) при допустимых энергетических затратах на преодоление гидравлического сопротивления слоя катализатора и высокой его прочности.

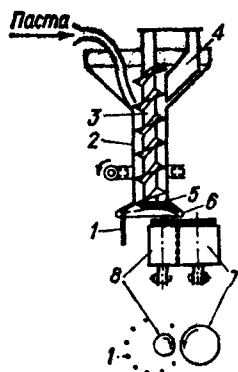


Рис. 4.33. Шарикоделательная машина с вертикальным экструдером:
1 — жгут пасты; 2 — корпус экструдера; 3 — шнек; 4 — скребок; 5 — воронитель; 6 — фильерная головка; 7, 8 — большой и малый барабаны

Катализаторы выпускают в виде порошков, зерен неправильной формы, цилиндров, таблеток, колец, сфер, сотовых блоков и пр.

Порошкообразные и кусковые катализаторы, применяемые в жидкофазных процессах, обычно получают измельчением термообработанной контактной массы в мельницах или дробилках.

Катализаторы микросферической формы получают путем сушки суспензий на распылительных сушилках. Для выпуска катализаторов правильной геометрической формы применяют различные формовочные машины и устройства. Несмотря на многообразие конструктивного оформления, в основу работы этих машин положен один из следующих способов формовки: коагуляция, обкатка, выдавливание (экструзия) и прессование. Вопросы проведения коагуляции и конструктивного оформления процесса изложены на примере алюмосиликатных катализаторов и носителей в главе 3, а также в работе [196].

Шарикоделательные машины. Простейшей машиной для получения частиц сферической формы является тарельчатый гранулятор, работа которого основана на самозакатке увлажненных порошковых композиций на наклонной вращающейся тарелке [196]. Например, для гранулирования порошковых алюмоокисдных материалов используют тарельчатые грануляторы с диаметром тарелки 1000 мм, вращающейся с частотой 14—17 об/мин. Размер получаемых шариков 2—7 мм, причем доля целевой фракции (3—5 мм) составляет менее 80 %. Высокая неоднородность гранул по диаметру, нестабильность в работе ограничивают область применения таких грануляторов в катализаторных производствах.

Наиболее совершенная машина для закатки сферических гранул представлена на рис. 4.33 [197]. Машина состоит из двух основных узлов: вертикального экструдера с неподвижным шнеком 3 и вращающимся с частотой 20—30 об/мин корпусом 2 и фильерной головкой 6; вращающихся барабанов 7 и 8 с кольцевыми канавками на цилиндрических поверхностях, соприкасающихся друг с другом по образующей.

Из фильерной головки 6 экструдировается одновременно до 18 жгутиков пасты 1, которые последовательно подвигаются к месту соприкосновения барабанов. При захвате жгутика барабанами происходит его разрезание на равные доли с последующей закаткой в сферические гранулы в цилиндрическом канале, образованном сопрягаемыми канавками на поверхности барабанов. Закатка

обеспечивается вследствие разности линейных скоростей движения поверхностей барабанов. Диаметр большого барабана 0,24 м, малого — примерно 0,1 м; длина — 0,22 м. Частота вращения большого барабана 35—70 об/мин, малого 5—17 об/мин. Для чистки каждый барабан оборудован гребенками из фторопласта, войлока и других материалов.

Прессы для формовки цилиндрических гранул. В этих машинах формовку проводят путем выдавливания влажной катализаторной массы через отверстия формующей головки с последующим разрезанием жгутов на грануляционных устройствах. По принципу создания давления, необходимого для экструзии, различают шнековые (червячные) и поршневые винтовые или гидравлические машины. Грануляционные устройства, применяемые в катализаторных производствах, и комплектующие экструзионные машины разделяются на ножевые, дисковые, струнные и барабанные. В ножевых устройствах (рис. 4.34, а) резка жгутов осуществляется ножами, установленными на вращающемся роторе в радиальном направлении. Частота вращения ротора 10—150 об/мин (в некоторых до 1550). Плоскость вращения перпендикулярна направлению движения жгутов. Длина гранул определяется скоростью экструзии, частотой вращения ротора и числом ножей, установленных на роторе. В струнных устройствах (рис. 4.34, б) жгут разрезает струны, натянутые между двумя вращающимися дисками (кольцами). Плоскость вращения колец параллельна направлению движения жгута. В дисковых грануляторах (рис. 4.34, в) функции ножей выполняют вращающиеся с частотой 150—400 об/мин диски.

Главным рабочим органом шнековой машины является массивный винт (шнек, червяк), вращающийся в стальном цилиндре. В зависимости от конструктивного исполнения раз-

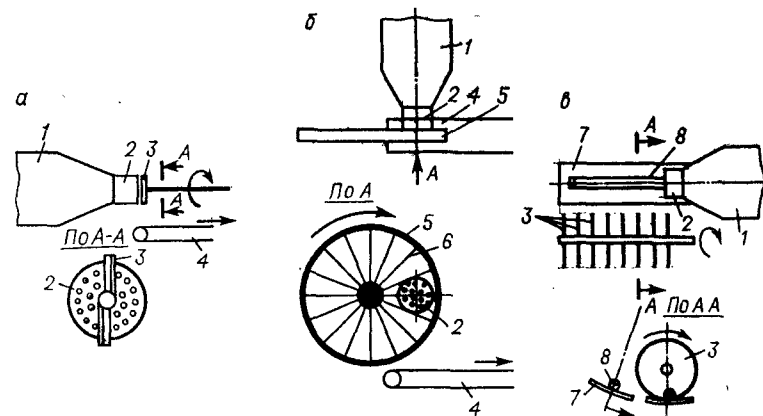


Рис. 4.34. Схемы грануляционных устройств:

а — ножевые; б — струнные; в — дисковые; 1 — экструдер; 2 — фильера; 3 — ножи; 4 — транспортер; 5 — кольцо; 6 — струны; 7 — подвижный поддон; 8 — жгут пасты

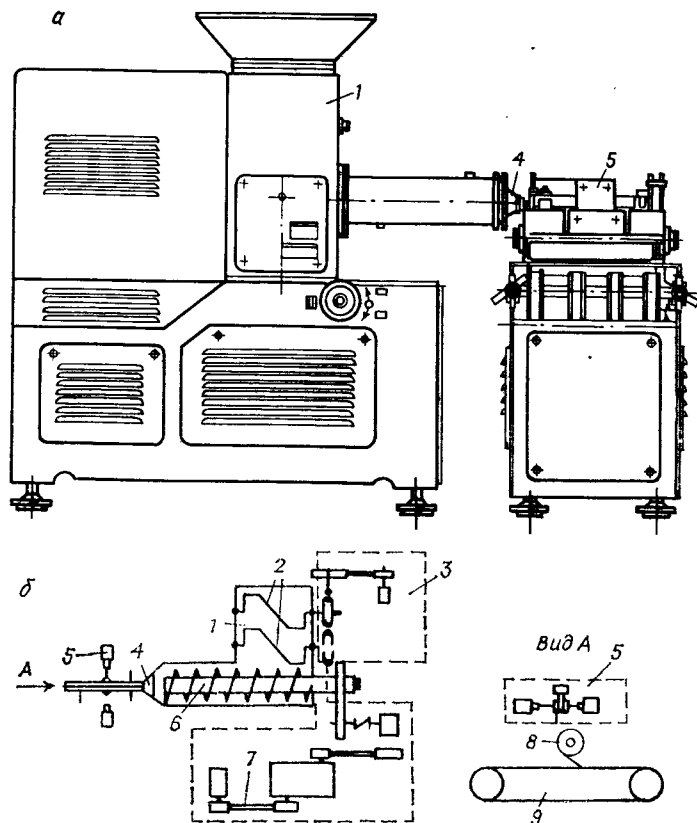


Рис. 4.35. Общий вид (а) и кинематическая схема (б) шнекового пресс-формователя с дисковым гранулятором:

1 — загрузочное устройство; 2 — лопасти; 3 — привод загрузочного устройства; 4 — формующая головка; 5 — электромагнитный отсекаль; 6 — шнек; 7 — привод шнека; 8 — дисковые ножи; 9 — транспортер

личают экструдеры горизонтальные (большинство) и вертикальные, а также одношнековые и двухшнековые. В некоторых машинах может быть несколько шнеков, которые не только транспортируют массу и создают необходимое давление, но и смешивают, пластифицируют, уплотняют ее, а также интенсифицируют подсушку. Загрузочные устройства могут включать в себя бункеры с мешалками, вибропитатели, питающие шнеки, валки и другие устройства. На рис. 4.35 представлен шнековый пресс-формователь с дисковым гранулятором М-105, используемый для экструзионной формовки алюмооксидных и других катализаторных паст [198]. Исходная паста из загрузочного устройства 1 захватывается двумя Z-образными лопастями 2 и принудительно вмазывается в межвитковое пространство рабочего шнека 6. Шнек перемещает массу к формующей головке 4 и выдавливает ее в виде цилиндрического

жгута. Жгут с помощью электромагнитного устройства 5 отсекается от головки и падает на дисковые ножи 8, которые разрезают его на цилиндрические гранулы диаметром 12—17 мм и длиной 12—17 мм. Частота вращения шнека 15—67 об/мин. Производительность машины по исходной массе 150—200 кг/ч.

На рис. 4.36 представлена конструкция сушильно-формовочной машины СФМК-100 для формовки гранул из чистого или промотированного солями гидроксида алюминия в виде пасты с влажностью 75—85 %, а также для использования в производстве алюмооксидных носителей для платинового, молибденового и других катализаторов. Исходную пасту подают в питатель-дозатор 4 с загрузочным шнеком диаметром 124 мм двумя Z-образными горизонтальными лопастями, вращающимися в противоположных направлениях и перемещающими материал в смеситель 3. Вме-

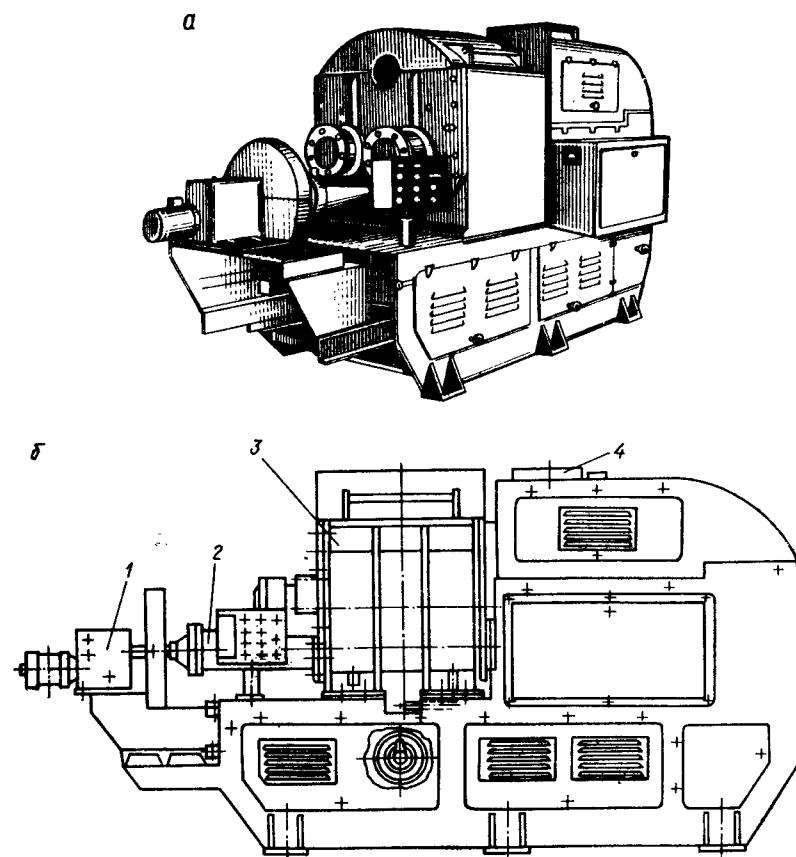


Рис. 4.36. Общий вид (а) и компоновка узлов (б) сушильно-формовочной машины СФМК-100:

1 — гранулятор; 2 — формующий шнек; 3 — смеситель с паровым обогревом; 4 — питатель-дозатор

стимость смесителя составляет 300 л, его рабочие органы — также Z-образные лопасти. При перемешивании пасты происходит ее подсушка в результате обогрева смесительной камеры паром. В нижней части смесителя размещен формующий шнек 2 диаметром 90 мм, позволяющий получать жгуты цилиндрической формы. Частоту вращения шнека регулируют в пределах 7—24 об/мин. Машина снабжена струнным и дисковым срезающими устройствами. Частота вращения дисков в струнном устройстве 0—380 об/мин, дисковых ножей — 250 об/мин.

Основное количество катализаторов, производимых с использованием шнековых машин, выпускается в виде цилиндрических гранул. Шнековые формователи, как показана в работе [199] на примере формовки ванадиевых катализаторов, могут успешно применяться для получения трубчатого катализатора, а также гранул более сложной геометрической формы. На производительность машины и эксплуатационные качества трубчатых катализаторов большое влияние оказывает конструкция и соотношение геометрических размеров фильеры, формирующей трубчатую форму.

Применяемые в катализаторных производствах шнековые машины имеют производительность от 30 до 800 кг/ч, диаметры шнеков от 60 до 200 мм, их частота вращения 25—70 об/мин. Они обеспечивают получение гранул диаметром от 1,3 до 17 мм.

Поршневые винтовые машины имеют существенно меньшую производительность (10—30 кг/ч). Усилия прессования (50—100 т) обеспечиваются движением поршня, сжимающего формуемую пластичную массу в объеме, ограниченном поверхностью цилиндра, фильерами и торцевой поверхностью поршня. Диаметр поршней 180—220 мм, фильерных отверстий — 3—5 мм.

Поршневые гидравлические машины обеспечивают производительность до 350 кг/ч. При диаметре поршней 120—150 мм они обеспечивают усилие прессования 50—80 т. Габариты машины несколько больше, чем у шнековых экструдеров, из-за необходимости насосного блока.

Таблеточные машины. В настоящее время в катализаторных производствах в основном применяют роторные таблеточные машины (РТМ) с двусторонним прессованием [200, 201]. В этих машинах (рис. 4.37) комплекты прессующих пуансонов 9, 11 расположены вертикально по окружности над столом 10 и под ним. Ротор, в состав которого входит стол и пресс-инструмент, установленный в верхнем 7 и нижнем 12 направляющих дисках, вращается вокруг общего центрального вала 5. Возвратно-поступательное движение толкателей с пуансонами 9, 11, обеспечивающее необходимую последовательность операций таблетирования (дозировка порошка в матрицы, прессование, выталкивание таблетки), осуществляется с помощью специальных профильных копиров 8, 14, называемых верхней и нижней горками. Матрицы располо-

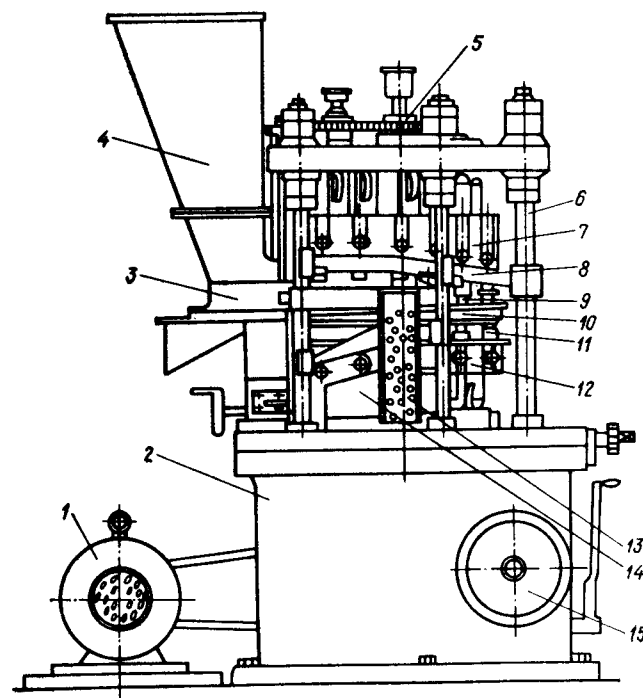


Рис. 4.37. Таблеточная роторная машина:

1 — электродвигатель; 2 — станция; 3 — приемник с вибропитателем; 4 — бункер; 5 — центральный вал; 6 — колонна; 7, 12 — направляющие диски с пуансонами; 8, 14 — горки; 9, 11 — пуансоны; 10 — стол; 13 — лоток; 15 — штурвал для ручного поворота ротора

жены по окружности в гнездах стола. В машинах, применяемых в катализаторных производствах, обычно установлено 15—40 матриц и столько же пар толкателей с прессующими пуансонами. При вращении ротора и соответствующих последовательных перемещениях пуансонов 9, 11 проводят все операции таблетирования.

За один оборот стола в различных конструкциях машин совершается один или два полных цикла прессования. В соответствии с кратностью действия машина снабжена одним или двумя питателями 3, копирами, разгрузочными приспособлениями и т. д. Для осуществления двухстороннего прессования верхняя и нижняя горки на участке прессования имеют одинаковый профиль и симметричное расположение. Подбором соответствующего профиля копиров можно организовать прессование с выдержкой давления, а также двух- или трехступенчатое прессование, позволяющее получить таблетки с более высокой прочностью и однородностью. Пресс-порошок поступает из бункера 4 в приемник 3 с механическими ворошителями или пневматическими вибраторами. Таблетки с помощью специального устройства сбрасываются

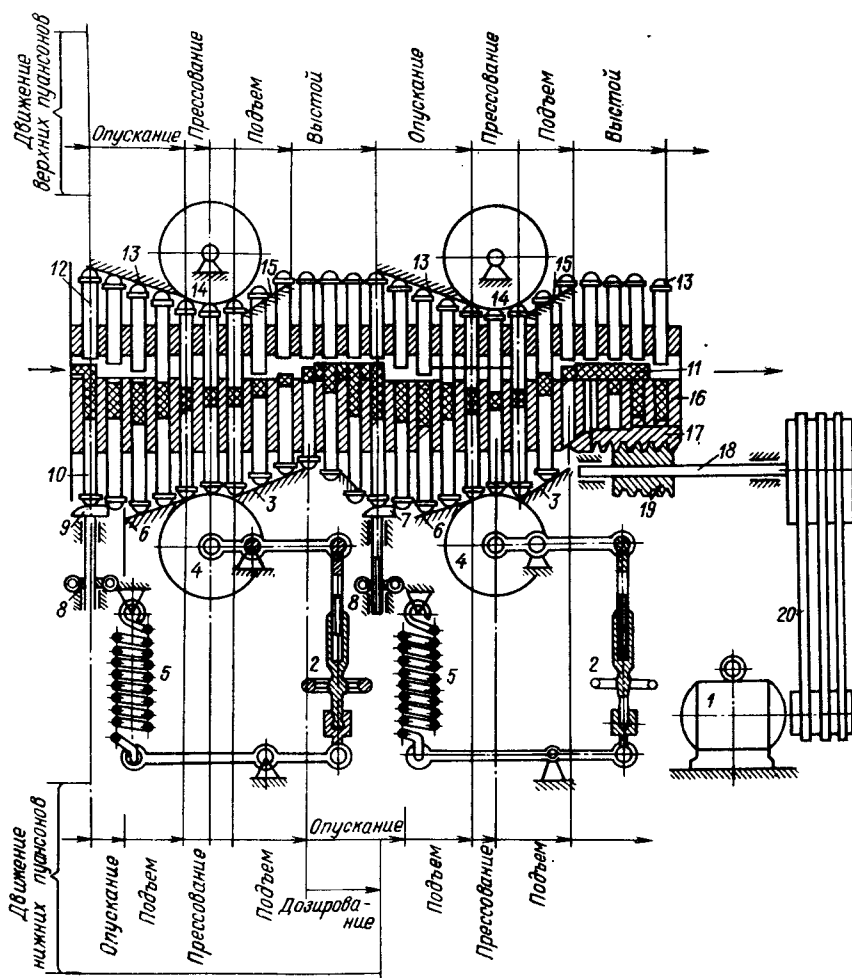


Рис. 4.38. Развернутая схема работы роторной машины двойного действия с прессующим роликом:

1 — электродвигатель; 2 — маховик регулировки давления; 3, 15 — копиры выталкивателя; 4, 14 — прессующие ролики; 5 — пружины; 6, 13 — копиры для подпрессовки; 7, 9 — дозировочные копиры; 8 — маховик регулятора высоты таблетки; 10, 12 — пуансоны; 11 — распределитель порошка и упор для сталкивания таблетки; 16 — ротор; 17 — червячный венец; 18 — вал; 19 — червяк; 20 — клиноременная передача

в приемный бункер по лотку 13. Глубина заполнения матрицы и степень сжатия пресс-порошка регулируются положением нижних пуансонов и нижнего копира на участке прессования.

Для поддержания давления прессования в заданных пределах и предохранения исполнительных механизмов от перегрузки на многих конструкциях машин устанавливают механические, гидравлические или гидропневматические компенсаторы давления с выводом регистрирующего манометра на пульт управления.

В старых конструкциях таблеточных машин усилие прессования обеспечивается с помощью неподвижных копиров. При этом ползуны, на которых закреплены пуансоны, имеют боковые и торцевые ролики. Перемещение пуансонов в вертикальном направлении происходит при накатывании роликов на соответствующие участки копира. В современных машинах с низкой металлоемкостью используют пуансоны с особо сprofilованными головками, движущиеся при дозировке, выталкивании и сбрасывании таблетки по профилю соответствующих копиров, а на участке прессования обкатывающие прессующие ролики (рис. 4.38).

Увеличение диаметра прессующих роликов способствует снижению контактных напряжений при прессовании, улучшает качество таблеток и повышает долговечность узла прессования. Однако при этом увеличиваются габариты и масса машины. Для машин с усилием прессования до 15 т радиус ролика не должен превышать 150 мм.

В различных катализаторных производствах нашли применение отечественные машины типа Б001Б производительностью 25 000—50 000 табл/ч, РТМ-28 (20 000—30 000 табл/ч), РТМ-41 (до 200 000 табл/ч) и ТП-40М (70 000—100 000 табл/ч) и др.

Эксплуатационные характеристики роторных машин представлены в табл. 4.5.

При разработке новых таблеточных машин основное внимание уделяется решению двух задач — достижению высокой штучной производительности при снижении металлоемкости и обеспечению

Таблица 4.5

Эксплуатационные характеристики роторных таблеточных машин

Марка машины	Производительность максимальная, тыс. шт./ч	Частота вращения ротора, об/мин	Диаметр таблетки максимальный, мм	Катализатор, порошковая композиция
MT-3A	8,7	9	30	Меднооксидный
DPID	60	9,2	20	Железохромовый
Б001Б	25	9,4	9	Никель-фосфатный
В2М/5	56	12	18	Никель-хромовый, калий-кадмий-фосфатный
Перфекта III	60	21	22	Оксиды вольфрама, цинка, никеля на кизельгуре
Перфекта-31	177	36	13	Железохромовая (порошок)
В2-МИС-СР	140	30	15	Никель на кизельгуре
ТМ-2510	220	20	10	Оксид алюминия
ТМ К040-60	100			Оксид ванадия
РТМ-41	209	42	20	Оксиды металлов с носителями
К-VII-A	100		20	Железохромовая шихта
К-VIII				
М-90Б	56		10	
ТП-40М	100		20	Оксид ванадия

требуемого качества таблеток при максимальной производительности машины.

Установка на одном толкателе нескольких пуансонов, т. е. использование многоштемпельного пресс-инструмента, равносильна применению многопозиционной машины с числом позиций, равным числу отверстий в матрице. Оптимальное число отверстий 2—4.

Необходимая стабильность качества таблеток обеспечивается при допуске на длину пуансонов менее 0,05 мм. Шаг по матрицам определяется наружным диаметром матрицы и толщиной перемычки между отверстиями под матрицы. Допустимые концентрации напряжений в матрице обеспечиваются при отношении шага к диаметру матрицы, равном 1,12—1,3. При этом отношение диаметра таблетки к диаметру матрицы составляет 0,45—0,6.

В современных образцах роторных машин регулирование высоты таблеток и давления прессования осуществляют с помощью серводвигателей, управляемых с пульта. Они снабжены устройствами для отбраковки некондиционных таблеток, получаемых в период настройки машины, счетчиком числа таблеток, системой пылеудаления из рабочих зон. Значительно упрощен контроль за состоянием основных узлов машин и их эксплуатационное и профилактическое обслуживание.

Окружная скорость ротора ограничивается двумя основными технологическими факторами: допустимой скоростью прессования и возможностью обеспечения требуемой дозировки при заполнении матриц пресс-порошком. Большинство машин эксплуатируется при скорости 0,2—0,45 м/с.

Необходимым условием повышения производительности машин и качества таблеток является предварительная подготовка порошков перед прессованием в устройствах для уплотнения порошков.

Устройства для уплотнения порошков с малой сыпучестью устанавливают перед таблеточными машинами. Уплотнение целесообразно проводить в две стадии, включающие предварительное обезгаживание материала и подпрессовку его при помощи жестких вращающихся валков. Степень уплотнения, достигаемая на уплотнителях, зависит от дисперсности порошка. В среднем порошок уплотняется в 1,3—1,5 раза. В некоторых конструкциях машин, например У-210 (СССР), WP150-E515 (ФРГ) и др., подготовка порошка перед таблетированием включает операции прессования порошков в брикеты или ленту на валковом прессе, измельчения брикетов, отсева гранулированного порошка [202]. Типичная схема такого уплотнителя показана на рис. 4.39.

Производительность отмеченных выше марок уплотнителей 100—200 кг/ч, усилие прессования 10—15 т, размер гранулированных частиц 1—3 мм, занимаемая площадь 1,6—3 м².

Аппараты для нанесения покрытий. Как отмечено в главе 3, для повышения эксплуатационной прочности катализаторов целесообразно на малопрочные гранулы наносить износостойчивые

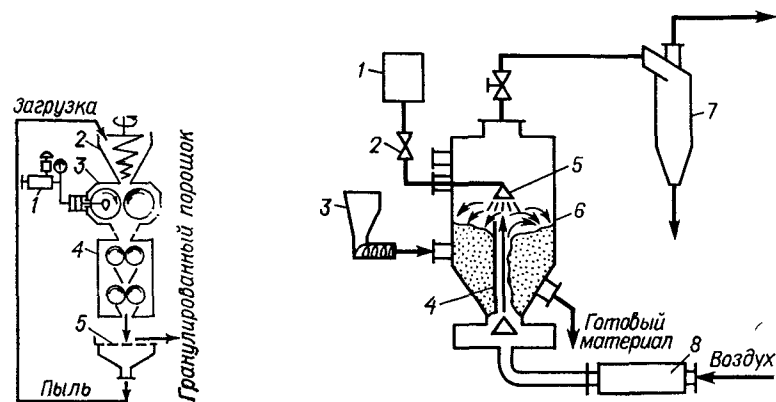


Рис. 4.39. Схема уплотнителя:

1 — стабилизатор давления; 2 — загрузочное устройство; 3 — валковый пресс; 4 — дробилка; 5 — вибросито

Рис. 4.40. Схема установки и аппарата с фонтанирующим слоем для нанесения оболочек на катализаторы:

1 — емкость; 2 — регулятор расхода связки; 3 — шнековый питатель-дозатор; 4 — перегородка; 5 — форсунка; 6 — аппарат с фонтанирующим слоем; 7 — циклон; 8 — калорифер

пористые оболочки из инертных или каталитически активных материалов [203]. В качестве композиций для оболочек используют различные пленкообразующие пористые материалы, например неорганические вяжущие силикатные композиции. Нанесение оболочек осуществляют в аппаратах с фонтанирующим слоем. Схема установки для нанесения покрытий представлена на рис. 4.40. Жидкий компонент подают в «шапку» фонтанирующего слоя при помощи пневматической форсунки внешнего смешения 5; твердый порошкообразный компонент — с помощью шнекового питателя-дозатора 3. Порошок поступает в движущийся нисходящий поток катализатора в периферийной зоне фонтанирующего слоя и равномерно распределяется между частицами катализатора. С целью предотвращения слипания частиц воздух, подаваемый в аппарат, подогревают в калорифере 8. Избыток твердого компонента отделяют в циклоне 7 и возвращают в цикл. Толщина наносимой оболочки определяется временем проведения процесса, расходом жидкой составляющей композиции и температурой воздуха на входе в аппарат.

Глава 5

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Исследование катализаторов должно носить комплексный характер, обеспечивающий выявление их основных потребительских характеристик [2, 204—210]. К таковым, прежде всего, относятся активность, механическая прочность и стабильность в работе.

Результирующей и «главной» характеристикой является активность, показателем которой в зависимости от используемой методики могут быть степень превращения вещества, константа скорости реакции и просто скорость (см. гл. 2).

Существует большой набор методов, позволяющих фиксировать свойства катализаторов. Это определение химического и фазового составов. При их изучении могут быть использованы приемы «мокрой» химии, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная и мессбауэровская спектроскопия, а также методы ЭПР и ЯМР.

Так как при ведении гетерогенных процессов чрезвычайно важны такие характеристики, как доступность и площадь поверхности катализаторов (см. гл. 2), то определения их представлены широким спектром методов исследования. Это измерение суммарной площади поверхности контактной массы, поверхности нанесенного металла и объема пор по адсорбции газов; определение распределения пор по размерам методом ртутной порометрии и др.

Изучение механической прочности контактных масс также многообразно и определяется гидродинамическими реакционными условиями. Если имеет место фильтрующий слой, то измеряется прочность материала на раздавливание, если кипящий слой, то определяется индекс истирания.

Этот перечень мог бы быть продолжен, так как разработка методов исследования катализаторов в настоящее время опережает их разработку. Особенно интенсивно идет развитие изучения работающего катализатора (*in situ*).

Наименее разработанными методами исследования катализаторов являются те, которые позволяют оценить стабильность, а следовательно, и срок службы контактных масс. В настоящее время пользуются либо экстраполяцией данных по прямой падения активности, либо проводят ускоренную высокотемпературную дезактивацию катализаторов. Однако эти методы дают лишь косвенную оценку стабильности контактных масс.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ

Наиболее существенной характеристикой любого катализатора является его активность в определенном каталитическом процессе. Выбор методики исследования активности связан с особенностями реакций, условиями эксперимента и т. д.

Мерой каталитической активности может служить скорость протекания реакции в исследуемом направлении в присутствии катализатора. При оценке активности контактных масс в производственных условиях обычно вычисляют скорость реакции по отношению к единице объема v контакта:

$$\frac{dG_{\Pi}}{vd\tau} = k\Delta C \text{ или } -\frac{dC_{\Pi}}{vd\tau} = k\Delta C. \quad (5.1)$$

Скорость реакции выражают также: 1) нарастанием концентрации продукта C_{Π} во времени или степени превращения x в целевой продукт основного исходного вещества (выход продукта); 2) через концентрацию основного исходного вещества (реагента) C_{Π} или через его начальную концентрацию C_{Π} и общую степень превращения:

$$\frac{dC_{\Pi}}{d\tau} \text{ или } \frac{dx}{d\tau}; \quad -\frac{dC_{\Pi}}{d\tau} \text{ или } -\frac{C_{\Pi} dx}{d\tau}.$$

Определяющим во всех этих случаях будет произведение $k\Delta C$ [в литературе иногда вместо ΔC пишут $f(C_{\Pi})$].

Для определения удельной каталитической активности, или активности единицы поверхности, необходимо измерить всю внутреннюю площадь поверхности и полностью ее использовать в реакции, т. е. вести процесс в кинетической области. В этом случае скорость реакции выражается формулами:

$$\frac{dG_{\Pi}}{S_{\text{уд}} d\tau} = k\Delta C, \quad (5.2)$$

$$-\frac{dC_{\Pi}}{S_{\text{уд}} d\tau} = \frac{C_{\Pi}}{S_{\text{уд}}} \frac{dx}{d\tau} = k\Delta C. \quad (5.3)$$

При испытании производственных крупнозернистых катализаторов на активность в кинетической области их дробят для снятия диффузионных торможений. Для расчета промышленных аппаратов целесообразно определять активность катализаторов на натуральных зернах. В этом случае в уравнениях (5.1)–(5.3) k — константа скорости процесса, учитывающая диффузионные торможения. Она может быть много меньше, чем константа скорости реакции.

Существует много различных методов определения кинетических характеристик [20, 51], которые могут быть разделены на две основные группы: 1) статические, осуществляемые в закрытых системах и 2) проточные — в открытых системах [51].

Статический метод

Реакцию проводят в замкнутом объеме до установления термодинамического равновесия либо до полного превращения одного из исходных реагентов. Концентрация реагентов изменяется от исходной до равновесной, соответственно изменяется и скорость реакции по закону действующих масс (основному закону кинетики). Для исследуемого объема при отсутствии диффузионных торможений и постоянстве температуры справедливы соотношения [20]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial l_j} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial l_j} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial \tau} = 0. \quad (5.4)$$

Здесь C_i — концентрация i -го компонента реакционной смеси; l_j — пространственные координаты реакционной системы.

Часто статический метод используют для измерения скоростей реакций, приводящих к изменению числа молекул, что позволяет следить за ходом реакции по изменению давления.

Статические методы можно применять лишь для изучения катализаторов стационарных в отношении реакционных смесей.

Проточные (динамические) методы

Наиболее распространенными являются проточные методы измерения каталитической активности [20, 37, 51]. В проточных установках поток реагентов пропускают с определенной скоростью через реакционный объем, содержащий катализатор, и производят замеры параметров процесса, анализы состава на входе в реактор, на выходе из него и по возможности в различных точках этого объема [51, 211]. Проточные методы позволяют проводить кинетические исследования в установившихся условиях, т. е. при постоянстве исходных концентраций, температур, давления, степени перемешивания и других параметров в каждом отдельном опыте. При переходе от одного опыта к другому изменяют определенные параметры процесса на заданное значение.

Проточный метод [51, 212] является интегральным и непрерывным и позволяет осуществлять процесс как угодно долго при заданных концентрациях, температурах, давлениях, линейных и объемных скоростях газового потока на входе в реактор. Естественно, что концентрации реагирующих веществ и другие параметры изменяются по длине (высоте) реактора в результате химического превращения. Аппаратурное оформление таких установок проще, а чувствительность ниже, чем статических.

При использовании проточного метода с неподвижным слоем катализатора в реакторе обычно допускают, что движение газа в слое катализатора отвечает режиму идеального вытеснения, т. е. пренебрегают радиальными градиентами давления, температуры, концентрации. Соответственно среднюю скорость процесса по высоте слоя H или по времени контакта τ (поскольку τ пропорционально H) определяют интегрированием кинетических уравнений (5.1) и (5.3). Аналитическое решение кинетических уравнений, как правило, возможно лишь с применением вычислительных машин. При их отсутствии прибегают к графическому дифференцированию зависимости $x = f(\tau)$, что вносит погрешности.

Основное достоинство проточного метода — возможность определения каталитической активности при стационарном состоянии катализатора. Существенный недостаток — невозможность прямого измерения скорости реакции и трудность осуществления в реальных условиях режима идеального вытеснения [20].

Однако ряд преимуществ проточного метода (простота конструктивного оформления, непрерывность работы, возможность проверки катализатора в условиях, близких к производственным) обеспечили ему широкое применение при изучении каталитических реакций окисления оксида углерода [213], оксида серы (IV)

[44, 28], аммиака [22], спиртов и др. На рис. 5.1 приведена общая схема проточной установки для определения активности катализатора окисления SO_2 [51].

Газовую смесь через смеситель 2 направляют в реактор с контактной массой. Контактная трубка 3 помещена в электрическую печь 4, снабженную тремя самостоятельно регулируемымися нихромовыми спиралями. Это дает возможность регулировать температуру отдельно в разных частях слоя контактной массы с достаточным приближением к изотермичности. Колебания температуры по слою не должны превышать 5°C . Концентрацию SO_2 определяют до контактной трубки и после нее.

Применение проточного метода основано на принятии упрощающих предположений о режиме идеального вытеснения и о квазистационарном состоянии системы. Отклонения от таких режимов обусловлены наличием определенных градиентов, возникающих в применяемых системах [20].

Безградиентный проточно-циркуляционный метод [51, 212] осуществляют в условиях практического отсутствия в реакционной зоне перепадов концентраций и температур. Принцип его применительно к изучению кинетики гетерогенных каталитических реакций впервые предложен Темкиным, Киперманом и Лукьяновой [214]. Перемешивание в проточно-циркуляционной системе достигается интенсивной циркуляцией реакционной смеси через катализатор в замкнутом объеме при непрерывном поступлении и выведении газового потока, причем количество циркулирующего газа должно значительно превышать количество вновь вводимого исходного газа. Циркуляция с большой скоростью происходит с помощью насосов: механических, поршневых или электромагнитных, мембранных и других [20, 51, 214]. Циркуляционный контур, состоящий из электромагнитного насоса 3 (подача 600—1000 л/ч), клапанной коробки 12 двойного действия и реактора 1, помещенного в печь, представлен на рис. 5.2.

Высокая линейная скорость реакционной смеси в цикле и малая степень превращения обуславливают минимальные градиенты концентраций и температур, при этом слой можно рассматривать как бесконечно малый, а реактор — как аппарат идеального смешения. Следовательно, скорость процесса можно в данном случае определить отношениями [51]:

$$\frac{G_{\Pi}}{v\tau}; \quad -\frac{G_{\Pi}}{v\tau}; \quad \frac{x}{\tau}; \quad \frac{G_{\Pi}}{\tau}; \quad -\frac{C_{\Pi}}{\tau}; \\ v \frac{C_{\Pi}}{v}; \quad \frac{C_{\Pi}}{H} \omega. \quad (5.5)$$

Основными достоинствами проточно-циркуляционного метода являются:

1. Прямое измерение скорости реакции в каждом опыте.

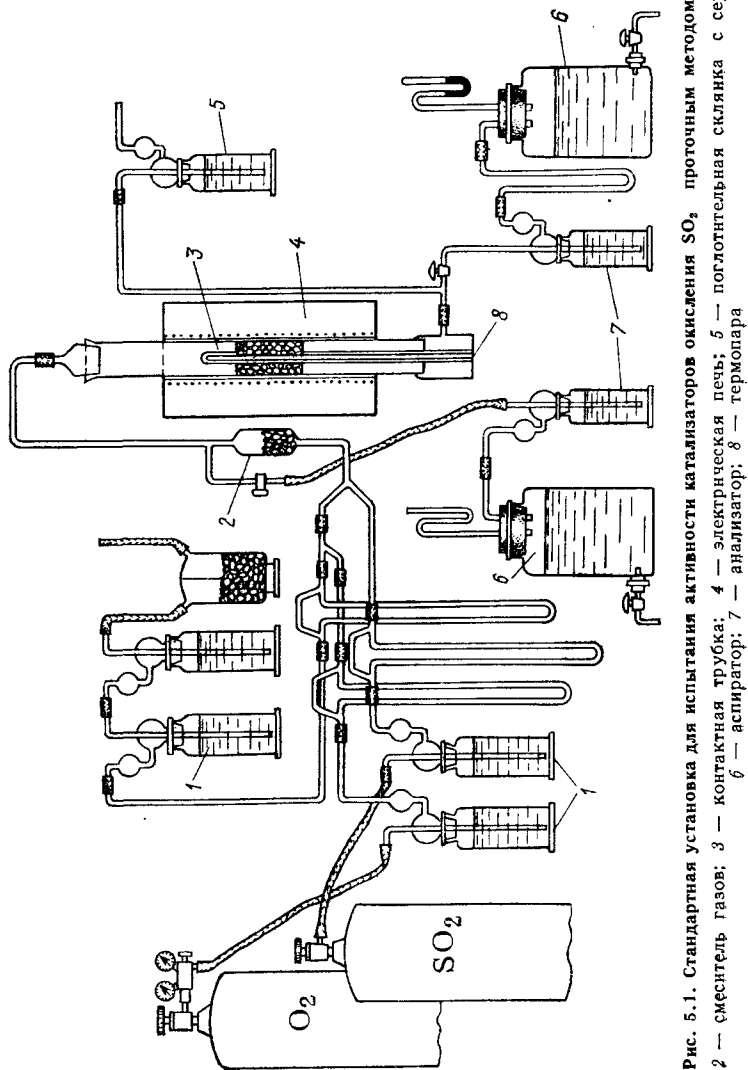
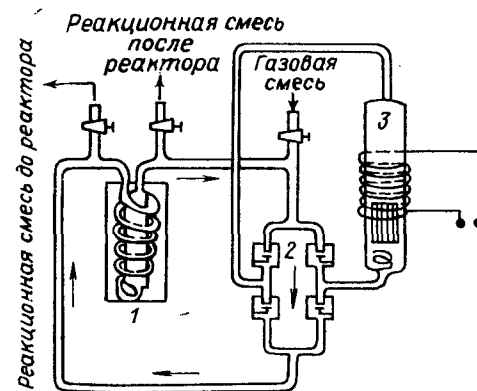


Рис. 5.1. Стандартная установка для испытания активности катализаторов окисления SO_2 проточным методом:

1 — дрeксель; 2 — смеситель газов; 3 — реактор; 4 — контактная трубка; 5 — реометр; 6 — поглотительная склянка с серной кислотой; 7 — аспиратор; 8 — термопара

Рис. 5.2. Проточно-циркуляционная система с электромагнитным поршневым насосом:

1 — реактор; 2 — клапанная коробка; 3 — насос



2. Легкость достижения постоянства температуры в реакторе, даже для реакций со значительным тепловым эффектом, благодаря интенсивной циркуляции и соответственно малому изменению степени превращения в слое катализатора [20, 214].

3. Осуществление процесса в режиме, аналогичном полному смешению, т. е. без внешедиффузионных торможений, при практическом отсутствии перепадов концентраций и температур.

4. Возможность работы с любым количеством катализатора, вплоть до одной гранулы, при любых размерах гранул и соотношениях размеров гранул и реактора.

Искажение, связанное с переносом внутри зерен (т. е. внутридиффузионное торможение), сохраняется. Снятие его требует уменьшения размера зерен катализатора при испытании. Сохраняя неизменным химический состав и изменяя размеры зерен катализатора, можно выявить влияние пористой структуры на активность контактной массы, т. е. определить внутридиффузионное торможение при различных размерах зерен, а также их максимальный размер, соответствующие переходу от внутридиффузионной области к кинетической.

К недостаткам проточно-циркуляционного метода можно отнести:

1. Сложность аппаратного оформления.

2. Необходимость достаточных количеств исходных веществ и времени для достижения стационарного состояния, в некоторых случаях — возможное усиление побочных процессов [214].

Существенные преимущества проточно-циркуляционного метода подтверждают целесообразность его применения при изучении кинетики реакций.

Схема проточно-циркуляционной установки для окисления оксида серы (IV) приведена на рис. 5.3 [51]. Оксид серы и кислород из баллона дозируют вентилем тонкой регулировки 2 в осушительную систему. Точный расход газов регулируют моно-статом 4 и замеряют реометром 5. Затем смесь газов поступает в циркуляционный контур; газовую смесь на входе и выходе из цикла анализируют по методу Рейха [22]. Для предотвращения «залипания» клапанов вследствие конденсации SO_3 производят постоянный электрообогрев клапанной коробки 7. Реактор 10

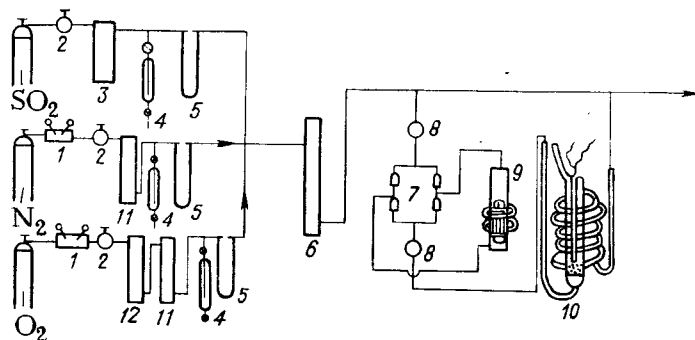


Рис. 5.3. Проточно-циркуляционная установка для окисления SO_2 :

1 — редуктор; 2 — вентиль тонкой регулировки; 3 — барботер с H_2SO_4 ; 4 — моностаг с дибутылфталатом; 5 — реометр; 6 — колонка с P_2O_5 ; 7 — клапанная коробка; 8 — ловушка; 9 — циркуляционный насос; 10 — реактор; 11 — колонка с ангидридом; 12 — колонка с CuO

представляет собой трубу с сеткой и впаянным карманом для термомпары. Во время эксперимента реактор помещают в цилиндрическую печь с автоматической регулировкой температуры. Установка позволяет работать при температурах от 0 до 620°C .

Степень превращения x рассчитывают по формуле:

$$x = (C_H - C_K) \cdot 10000 / (100 - 1,5C_K). \quad (5.6)$$

Здесь C_H , C_K — начальное и конечное содержание SO_2 соответственно, % (об.).

Активность катализатора характеризуется константой скорости, рассчитанной по уравнению Борескова [215]:

$$k = \frac{C_H x p V_0 \cdot 10^3}{a_{\text{кат}} \cdot 3600} \cdot \frac{1}{p_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1 - 0,2x}{1 - x} \left[\frac{1}{1 - \frac{x^2}{(1 - x^2) p_{\text{O}_2} K_p^2}} \right]. \quad (5.7)$$

Здесь C_H — исходное содержание SO_2 , % (об.); x — степень превращения, доли ед.; p — насыпная плотность катализатора, г/мл; V_0 — скорость подачи газа, приведенная к нормальным условиям, л/ч; $a_{\text{кат}}$ — навеска катализатора, г; p_{O_2} — парциальное давление кислорода в исходном газе, Па; K_p — константа равновесия.

Существует дифференциальный способ исследования каталитической активности, представляющий собой обычный проточный метод при малом количестве катализатора и больших объемах протекающей реакционной смеси, т. е. при больших объемных скоростях [20]. Благодаря этому изменение степени превращения в слое катализатора невелико, и количество превращенного вещества может служить мерой скорости реакции. Однако этот метод не обеспечивает достаточной точности измерения скорости реакции.

В проточно-циркуляционных методах для расчета скорости реакции используют не малую разность концентрационной смеси на входе и выходе из слоя катализатора, а значительную разность

концентраций смеси, поступающей в циркуляционный контур и выходящей из него. Поэтому каталитическая активность проточно-циркуляционным методом может быть измерена с гораздо большей точностью [20].

Определение активности катализаторов во взвешенном (кипящем) слое [17, 214] приобретает большое значение, в частности при моделировании производственных условий некоторых процессов. Ведение реакций во взвешенном слое требует тщательного выбора гидродинамических условий, приближающихся к моделируемому процессу. Прежде всего, важно аналогичное моделируемому процессу отношение действительной скорости w и скорости начала взвешивания w_v катализатора.

Скорость начала взвешивания можно определить по уравнению [17, 51]:

$$Re_v = Ag / (1400 + 5,22 \sqrt{Ag}). \quad (5.8)$$

Здесь $Re_v = \frac{w_v d_{\text{ср}}}{\nu}$ — критерий Рейнольдса; $Ag = \frac{g d_{\text{ср}}^3 \rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{Г}}}{\nu^2 \rho_{\text{Г}}}$ — критерий Архимеда.

Уравнение (5.8) применимо для моно- и полидисперсных слоев с частицами сферической и неправильной формы в широком интервале чисел Re и позволяет определять w_v с точностью до $\pm 30\%$.

Средний размер частиц $d_{\text{ср}}$ может быть определен различными способами. При достаточно узком гранулометрическом составе частиц, близких по форме к сферическим, при изменении их размера от $d_{\text{ср}1}$ до $d_{\text{ср}2}$:

$$d_{\text{ср}} = \sqrt{d_{\text{ср}1} d_{\text{ср}2}}. \quad (5.9)$$

При широком гранулометрическом составе путем отсева выделяют узкие фракции и рассчитывают средний диаметр частиц по формуле (5.9) и долю частиц Δ_i с этим размером. Средний диаметр частиц всех фракций катализатора может быть определен по формуле:

$$d_{\text{ср}} = 1 / \sum \frac{\Delta_i}{d_{\text{ср}i}}. \quad (5.10)$$

Для частиц, форма которых существенно отличается от сферической, $d_{\text{ср}i}$ определяют по формуле:

$$d_{\text{ср}i} = \sqrt[3]{6v_{\text{ср}i} / \pi}. \quad (5.11)$$

Здесь $v_{\text{ср}i}$ — средний объем частицы, определяемый по числу частиц в пробе и массе пробы.

Установка для окисления SO_2 во взвешенном слое катализатора аналогична установке, изображенной на рис. 5.1, но здесь газовую смесь заданного состава подают в контактный аппарат снизу вверх со скоростью, превышающей истинную скорость начала взвешивания.

Импульсные методы исследования активности катализаторов находят в последнее время широкое применение [51, 214]. Они предусматривают использование хроматографического адсорбента в качестве катализатора с периодической подачей на него реагирующих веществ. В хроматографической колонке происходит разделение продуктов и непрореагировавших компонентов реакционной смеси.

В импульсном каталитическом микрореакторе через систему пропускают с постоянной скоростью газ-носитель (инертный или один из реагентов), в который введен реагент. Из реактора газ-носитель поступает в термостатированную колонку газового хроматографа и затем в детектор. Метод позволяет за короткий срок оценить относительную активность и селективность большого числа катализаторов при различных температурах.

Импульсные методы не пригодны для определения каталитической активности в стационарных условиях. Однако, с их помощью можно получить кинетические данные для нестационарных процессов, при которых каталитическая поверхность еще не равновесна, что позволяет глубже проникнуть в кинетику и механизм реакции. Изучая импульсы, следующие друг за другом при постоянной температуре, можно проследить изменение катализатора еще до наступления стационарного состояния.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

Как уже отмечалось, к числу важнейших характеристик контактных масс относится их пористая структура — размер поверхности, суммарный объем пор и их распределение по радиусам [20, 51, 216, 217].

Ниже приведены некоторые методы определения макроструктуры катализаторов. Все они достаточно надежны, не очень сложны, а потому с успехом могут быть применены на предприятиях, выпускающих контактные массы, носители и сорбенты.

Адсорбция как способ определения поверхности

Тейлор отметил, что пятилетие с 1935 по 1940 г. дало науке о катализе метод, в котором она долго и сильно нуждалась. Этим методом является измерение поверхности катализаторов при исследовании физической адсорбции газов при температурах, близких к их точкам кипения.

Первое теоретическое уравнение, описывающее связь между количеством адсорбированного газа и его равновесным давлением при постоянной температуре, предложено Ленгмюром. При этом предполагалось, что адсорбция ограничена образованием мономолекулярного слоя и радиус действия поверхностных сил очень мал, а потому адсорбироваться могут только те молекулы, которые ударяются о чистую поверхность. Молекулы, ударяющиеся об уже адсорбированные молекулы, упруго отражаются и возвращаются

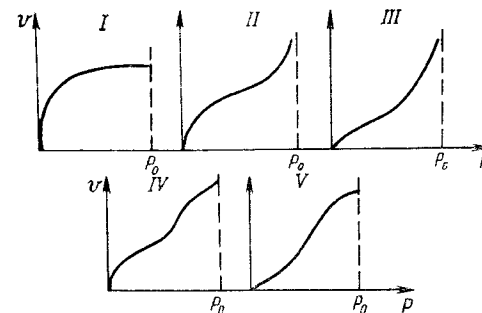


Рис. 5.4. Типы изотермы физической адсорбции паров

в газовую фазу. Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра имеет вид:

$$S_{a.m} = (\alpha_0 m/n) / (1 + \alpha_0 m n). \quad (5.12)$$

Здесь $S_{a.m}$ — доля поверхности, покрытой адсорбированными молекулами; α_0 — «коэффициент конденсации» на чистой поверхности (отношение числа неупругих столкновений, приводящих к адсорбции, к полному числу столкновений молекул газа с поверхностью); n — число адсорбированных молекул, покидающих единицу поверхности, т. е. десорбирующихся за единицу времени; m — число молекул, ударяющихся за единицу времени о площадь поверхности, равную единице.

Уравнению Ленгмюра подчиняется только незначительное число изотерм адсорбции паров. Существует пять типов изотерм физической адсорбции паров (рис. 5.4) [20, 51].

Изотерма I соответствует мономолекулярной ленгмюровской, а изотермы II и III — моно- и полимолекулярной адсорбции. Изотермы II и III сходны с изотермами IV и V, но две первые указывают на бесконечное возрастание адсорбции при приближении пара к насыщенному состоянию P_0 , в то время как для последних двух типов изотерм максимум адсорбции почти достигается при давлениях меньше P_0 . Изотермы IV и V отвечают случаям, когда мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция сопровождаются капиллярной конденсацией.

Большинство паров имеет форму изотермы адсорбции типа II, по которой, используя теорию Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), можно определять удельную площадь поверхности адсорбирующего твердого тела [20, 51]. Изотермы II характеризуют полимолекулярную адсорбцию. По теории полимолекулярной адсорбции предполагают, что молекулы паров адсорбируются поверх уже адсорбированных молекул. При этом сохраняется ленгмюровская концепция, которую Брунауэр, Эммет и Теллер распространили на второй и последующие адсорбированные слои молекул.

Уравнение БЭТ можно представить в виде [51, 216]:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{P}{P_0}. \quad (5.13)$$

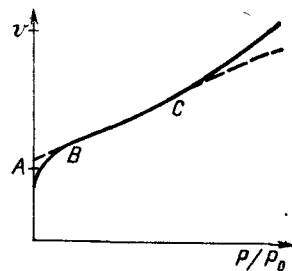


Рис. 5.5. Изотерма типа II

Здесь P — равновесное давление; P_0 — давление насыщенного пара адсорбата; v — объем адсорбированного вещества; v_m и c — константы уравнения БЭТ.

Хотя c и названа константой, нет ни одной изотермы адсорбции паров, для которой значение c действительно постоянно во всем интервале давлений паров адсорбата от $P = 0$ до $P = P_0$, т. е. до насыщенного пара. Однако, для большинства изотерм адсорбции паров имеется участок, где c постоянно. Так, большая часть изотерм типа II подчиняется уравнению (5.13) при $P/P_0 = 0,05 \div 0,35$, т. е. когда $S_{a.m}$ изменяется приблизительно от 0,5 до 1,5 [51, 218]. Статические и термодинамические выводы уравнения БЭТ показывают, что значение c зависит от изменения энергии Гиббса при переходе пара, находящегося в равновесии с жидкостью, на поверхность адсорбента; значение c определяет вид изотермы адсорбции. Если $c > 2$, то получаются S-образные изотермы типа II; если $c \leq 2$, — изотермы типа III [51, 218]. Параметр c в первом приближении определяется выражением:

$$c = \exp [(q_1 - q_2)/(RT)]. \quad (5.14)$$

Здесь q_1 — теплота адсорбции первого слоя; q_2 — скрытая теплота конденсации адсорбата.

Для многих систем значения c известны [51, 218].

Параметр v_m характеризует количество молекул пара, которое необходимо, чтобы покрыть поверхность адсорбента плотным монослоем.

Получаемые экспериментально изотермы II часто имеют довольно большой прямолинейный участок (участок BC, рис. 5.5) — особенность, которую нельзя непосредственно связать со свойствами уравнения БЭТ, дающего лишь точку перегиба. Точка, в которой начинается этот прямолинейный участок, названа Эмметом и Брунауэром «точкой В». Ими принято, что эта точка указывает на окончание заполнения монослоя, поэтому вместимость в точке В (v_B) равна вместимости монослоя (v_m). Точность определения положения точки В зависит от крутизны изгиба изотермы [219]. При резком изгибе кривой (что соответствует большим значениям параметра c) положение точки В легко определяется даже при коротком линейном участке. Если подъем изотермы пологий, определить положение точки В трудно или вообще невозможно.

Удельная площадь поверхности $S_{уд}$ (m^2/g) адсорбента связана с вместимостью монослоя v_m (г адсорбента на 1 г твердого тела) следующим уравнением:

$$S_{уд} = (v_m/M) N S_m \cdot 10^{-20}. \quad (5.15)$$

Здесь M — молекулярная масса адсорбата; N — число Авогадро; S_m — площадь поперечного сечения молекул адсорбата (площадь, занимаемая адсорбированной молекулой на поверхности твердого тела в заполненном монослое), nm^2 .

Значения S_m рассчитаны из предположения, что молекулы представляют собой сферы, образующие гексагональную упаковку [51]. Принято также, что плотность адсорбата на поверхности равна плотности соответствующего жидкого или твердого вещества, взятого при температуре измерения адсорбции [51, 218]. Чаще всего при определении удельной площади поверхности в качестве адсорбата используют азот, и значение S_m для него принимают равным $1,62 nm^2$. В ряде работ [51, 220] имеются указания на то, что S_m для азота при $-195^\circ C$ может изменяться от $1,45$ до $1,9 nm^2$ на молекулу на разных поверхностях вследствие различий в ориентации, упаковке и силе взаимодействия с поверхностью. При адсорбции азота, как правило, получаются изотермы типа II с крутым изгибом, при этом значение v_m , рассчитанное с помощью уравнения БЭТ, и значение v_B очень близки. Поэтому азот представляется особенно удобным адсорбатом, позволяющим проводить экспериментальную проверку правильности определения удельной площади поверхности путем расчета по изотерме адсорбции [219].

Методы определения поверхности по изотермам адсорбции

Эти методы делят на три основные группы: объемные, весовые и методы, основанные на измерении теплопроводности (динамические).

В объемном методе при данном давлении измеряют изменение объема газа, которое и служит мерой количества адсорбированного вещества [218, 219]. При работе весовым методом определяют привес твердой фазы (адсорбент—адсорбат), обусловленный адсорбцией газа [219]. В методах, основанных на измерении теплопроводности, используют ячейку, которая позволяет определить изменение теплопроводности потока газа, проходящего над сорбентом, вследствие изменения состава газа, вызванного адсорбцией или десорбцией [218]. Динамические методы приобрели распространение в связи с развитием газовой хроматографии [20, 51].

Объемные методы. В настоящее время наиболее распространены объемные методы определения поверхности. Разработано много вариантов вакуумных установок такого типа [51, 219]. Схема одной из объемных установок приведена на рис. 5.6.

Обязательным условием работы объемным методом является хорошее (до $\pm 0,05^\circ C$) термостатирование измерительной бюретки. Для создания в приборе разрежения к нему присоединяют форвакуумный насос. С помощью колбы 8, откалиброванной до подключения к установке, производят все необходимые измерения объемов системы. Ртутный манометр 5 предназначен для измерения давления в системе, а масляный 4 — для определения изме-

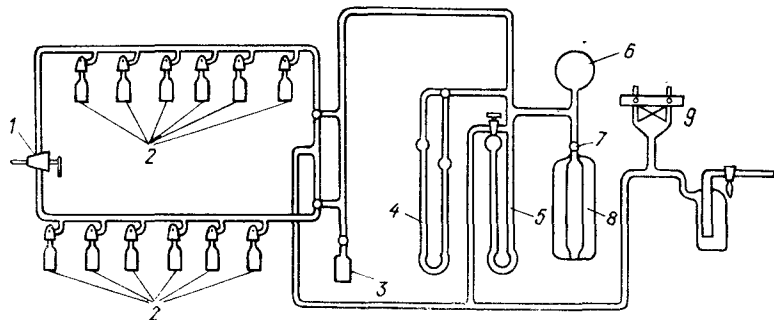


Рис. 5.6. Адсорбционная установка для определения площади поверхности объемным методом:

1 — кран для подачи азота; 2 — кюветы; 3 — ампула; 4 — масляный манометр; 5 — ртутный манометр; 6 — колба для хранения газа; 7 — кран; 8 — калиброванная колба; 9 — лампа терморпары

нения давления при адсорбции. Измерения проводят следующим образом.

Сначала установку, полностью подготовленную к работе, подсоединяют к вакуумной линии для «тренировки». Затем колбу 6 наполняют азотом. Для этого к крану 1 присоединяют трубку, конец которой опущен в жидкий азот. Используя известный объем калиброванной колбы и применяя закон Бойля—Мариотта (измерение проводят отдельно для каждой кюветы), измеряют адсорбционный объем системы и замеряют давление P_1 (P_1 должно примерно составлять 16 кПа) газа в системе при открытом кране 7, затем кран 7 закрывают и откачивают газ, далее вновь открывают кран 7 (при этом остальные краны ставят в такое положение, чтобы азот, находящийся в колбе 8, переходил только в измерительный объем) и фиксируют давление газа P_2 . По значениям P_1 , P_2 и известному объему колбы 8 (v_1) вычисляют искомый объем v_2 :

$$v_2 = v_1 P_1 / P_2. \quad (5.16)$$

Далее градуируют масляный манометр по ртутному и определяют поправку на охлаждение газа в кювете. Для нахождения этой поправки в зависимости от навески адсорбента загружают в каждую кювету определенное число стеклянных шариков или палочек. Затем систему снова вакуумируют, подают азот до давления 16 кПа, все кюветы, кроме одной, отключают, замеряют давление и погружают эту кювету в жидкий азот. После того, как давление стабилизируется, вычисляют коэффициент охлаждения i

$$i = \Delta P / P. \quad (5.17)$$

Здесь P — давление азота в системе; ΔP — изменение давления после погружения кюветы в жидкий азот (после адсорбции).

Такие измерения проводят для каждой кюветы, и строят график зависимости коэффициента охлаждения от навески $a_{\text{кат}}$.

При непосредственном измерении удельной площади поверхности берут навеску исследуемого материала из такого расчета, чтобы ее суммарная поверхность была 5—100 м². Все заполненные навесками кюветы ставят в рабочее положение, для чего соединяют их с вакуумной линией и создают необходимый вакуум при обогреве до 200—250 °С. Затем отключают насос и обогрев. После остывания кюветы соединяют с измерительной системой. Далее из колбы с азотом подают газ с таким расчетом, чтобы давление его в системе стало 16 кПа, отключают от системы все кюветы, кроме одной, замеряют показания манометра и кювету погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом. После того, как положение уровня жидкости в манометре установится, снова замеряют давление.

Удельную площадь поверхности катализатора рассчитывают по формуле:

$$S_{\text{уд}} = A (\Delta P - iP) / (na_{\text{кат}}). \quad (5.18)$$

Здесь A — постоянная для данного объема системы, равная $4,4 vB \left(1 + \frac{t}{273} \right) 760$; $4,4$ — площадь поверхности адсорбента, которую занимает 1 см³ газообразного азота при нормальных условиях, м²/см³; v — объем системы, в которой проводят адсорбцию, см³; B — коэффициент пересчета показаний масляного манометра на ртутный; t — температура помещения, °С; $n = v/v_{\text{м}}$.

Записав уравнение БЭТ (5.13) в ином виде, можно определить значение n :

$$n = v/v_{\text{м}} = c \frac{P}{P_0} \left[\left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_0} \right] \right]. \quad (5.19)$$

Параметр c рассчитывают по формуле (5.14); при температуре жидкого азота $c \approx 240$.

Хроматографический метод определения поверхности имеет ряд преимуществ по сравнению со статическими: хроматографические установки не требуют вакуумной аппаратуры; они значительно проще в монтаже; само определение занимает гораздо меньше времени, являясь при этом более чувствительным (можно определять площадь поверхности в 0,01 м²/г).

Сущность метода заключается в том, что из смеси адсорбата с газом-носителем производят поглощение адсорбата при охлаждении образца адсорбента до температуры жидкого азота. Это временно приводит к уменьшению концентрации адсорбата в смеси, проходящей через измерительную ячейку катарометра, что регистрируется потенциометром и фиксируется на диаграмме самописца в виде адсорбционного пика. По достижении равновесия в системе катализатор—газ перо самописца возвращается в прежнее положение. При комнатной температуре образца концентрация адсорбата в смеси в результате десорбции временно возрастает, и это изменение дает на диаграмме десорбционный пик, направленный в противоположную сторону от нулевой линии катарометра (детектор по теплопроводности) по отношению к ад-

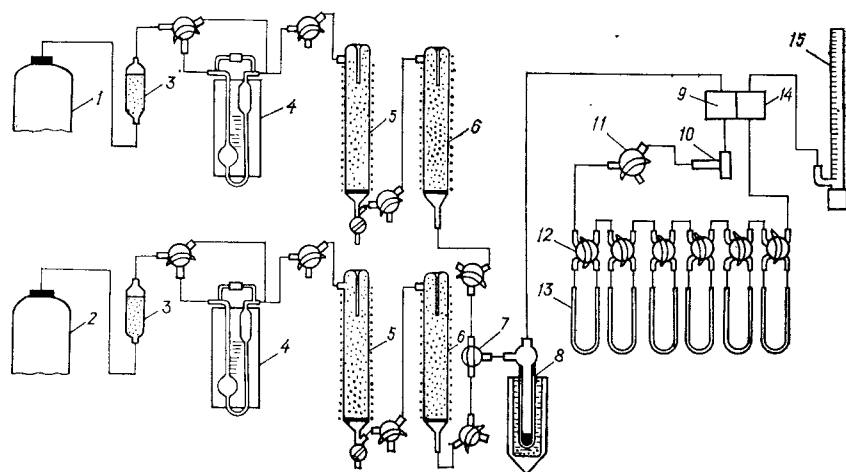


Рис. 5.7. Установка для определения площади поверхности катализатора хроматографическим методом:

1, 2 — баллоны для адсорбата и газа-носителя соответственно; 3 — фильтры со стеклянной ватой; 4 — реометры; 5 — колонки для очистки газов; 6 — осушительные колонки; 7, 11 — трехходовые краны; 8 — ловушка; 9 — ячейка катарометра; 10 — приспособление для ввода пробы в систему; 12 — четырехходовой кран; 13 — адсорбер; 14 — измерительная ячейка катарометра; 15 — измеритель скорости адсорбции

сорбционному пику. Площадь адсорбционного пика на хроматограмме пропорциональна количеству адсорбированного адсорбата. При этом площади адсорбционного и десорбционного пиков будут равны. Часто адсорбционный пик получается «размытым», что затрудняет измерение его площади. Поэтому на практике обычно используют площадь более четкого десорбционного пика.

Выбор адсорбата имеет большое значение во всех адсорбционных методах, в том числе и в хроматографическом. Желательно, чтобы площадь молекулы адсорбата в монослое на поверхностях разной химической природы была постоянной. Кроме того, важно, чтобы при температуре опыта химическая адсорбция отсутствовала. Лучше всего этим требованиям отвечают инертные газы и азот [221, 222].

При выборе газа-носителя следует руководствоваться в основном следующим: адсорбция газа-носителя при температуре опыта (температура жидкого азота) должна быть настолько мала, чтобы ею можно было пренебречь; коэффициенты теплопроводности газа-носителя и адсорбата должны сильно различаться между собой для обеспечения высокой чувствительности катарометра, действие которого основано на том, что нагретое тело теряет теплоту со скоростью, зависящей от состава окружающего газа. Поэтому скорость теплоотдачи может быть использована для определения состава газа [20, 51].

Установка для определения площади поверхности катализатора хроматографическим методом (рис. 5.7) состоит из системы

очистки газов, дозирочных устройств, адсорбентов и измерительной части (хроматографа).

Газ-носитель и адсорбат из баллонов 1, 2 поступают в фильтры со стеклянной ватой 3 для очистки от следов масла, проходят реометры 4 и очистительную систему. При использовании гелия высокой чистоты (99,9 % He) и аргона сорта А (99,99 % Ar) можно обойтись без предварительной очистки, оставив только ловушку 8 для вымораживания влаги из газовой смеси. Азот и водород необходимо затем очищать от кислорода на хромоникелевом катализаторе в колонках 5 и осушать в колонках 6. Очищенные газы смешивают в трехходовом кране 7, и далее смесь последовательно проходит сравнительную ячейку катарометра 9, приспособление 10 для ввода пробы в систему при калибровке, шесть адсорберов 13, отделяемых друг от друга четырехходовыми кранами 12, измерительную ячейку катарометра 14 и измеритель скорости адсорбции 15.

Образование мономолекулярного слоя адсорбата на катализаторе достигается выбором определенных соотношений газов в исходной смеси. Так, при работе с азотом его относительное парциальное давление в используемой газовой смеси должно быть в пределах $0,1 \div 0,3$. Если парциальное давление азота будет большим, то образуется полимолекулярный слой и при расчетах получаются завышенные результаты; если давление меньше, то не вся поверхность катализатора окажется покрытой молекулами азота.

Перед измерением площади поверхности катализатора прибор градуируют и определяют градуировочный коэффициент Z ($\text{см}^3/\text{см}^2$). После проведения эксперимента значение $S_{\text{уд}}$ рассчитывают с учетом того, что площадь одной молекулы, например азота, в плотном монослое составляет $1,62 \text{ нм}^2$:

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{п}} Z f \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1000 \cdot 22,4} \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{1}{a_{\text{нат}}} \quad (5.20)$$

Здесь $S_{\text{п}}$ — площадь пика, см^2 ; f — масштабный коэффициент.

Погрешность расчета $S_{\text{уд}}$ по приведенной формуле (не превышает $\pm 5\%$).

Чтобы получить более полную информацию о свойствах катализатора, важно измерить площадь поверхности отдельных компонентов катализатора, например активных оксидов металлов [20, 51]. С этой целью применяют хемосорбционные методы, основанные на различной адсорбции некоторых газов или паров компонентами катализатора. Так, при использовании низкотемпературной адсорбции оксида углерода оценена поверхность никеля, нанесенного на оксид алюминия. Химической адсорбцией кислорода определяется поверхность платины на сульфате бария [51].

В настоящее время методы раздельного определения площади поверхности компонентов все больше входят в практику исследования контактных масс и являются весьма перспективными.

Адсорбционный метод определения радиусов пор

Для полной оценки структурных характеристик контактных масс необходимо знать объем пор или средний радиус и распределение объема пор по размерам. Зная размеры пор, можно при заданных условиях катализа определить наличие (или отсутствие) и степень внутридиффузионного торможения, а также степень использования внутренней поверхности катализатора, величина которой обратна размерам пор. Среди множества различных методов широкое применение нашел адсорбционный метод, который основан на том, что капиллярная конденсация в узких порах происходит при давлениях, меньших, чем давление насыщенного пара адсорбата [51, 216]. Снижение давления паров над цилиндрическим столбом жидкости, находящейся в поре (капилляре) с радиусом r , выражается уравнением Кельвина:

$$\ln(P_0/P) = 2\sigma v / (r_K RT). \quad (5.21)$$

Здесь σ — поверхностное натяжение; v — молярный объем жидкости; r_K — радиус цилиндра, соответствующий заданному значению P_0/P (средний радиус Кельвина).

Если θ_c — угол смачивания между твердым веществом и жидкостью, то составляющая поверхностного натяжения равна $\sigma \cos \theta_c$ и уравнение (5.21) изменится. Давление равновесной адсорбции P_a в области капиллярной конденсации превышает соответствующее давление десорбции P_d , так как десорбция в этом случае происходит из целиком заполненных капилляров, и угол смачивания равен нулю. В опыте необходимо провести адсорбцию до относительного давления, равного единице, и десорбцию, а затем использовать для расчета десорбционную ветвь петли гистерезиса данной изотермы, поскольку при этом не нужна поправка на угол смачивания. На рис. 5.8 изображены изотермы адсорбции и десорбции паров бензола на крупнопористом силикагеле [223]. Каждая точка изотермы адсорбции дает значения

адсорбированного количества a бензола и относительного давления пара P/P_0 . Умножая значение a на v , находят объем пор, а подставляя в уравнение (5.21) соответствующее значение P/P_0 , получают r_K .

Так как капиллярная конденсация сопровождается обычно полимолекулярной адсорбцией в порах твердого вещества, уравнение Кельвина не

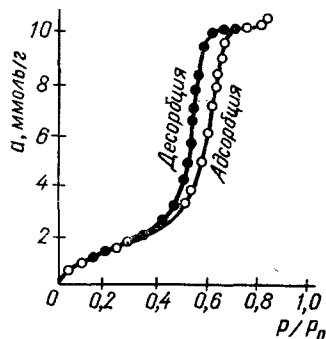


Рис. 5.8. Изотермы адсорбции и десорбции паров бензола на крупнопористом силикагеле при 20 °С

может дать точного значения радиуса пор r ; значение r_K отличается от r на толщину δ адсорбированного полимолекулярного слоя:

$$r = r_K + \delta. \quad (5.22)$$

Если принять $\delta = \text{const}$ во всей области относительных давлений, в которой протекает процесс капиллярной конденсации, то для модели сорбента с цилиндрическими или коническими порами средняя статистическая толщина адсорбированного слоя равна [47]

$$\delta = av / S_{уд}. \quad (5.23)$$

Здесь a — адсорбция при данном относительном давлении P/P_0 , ммоль/г; $S_{уд}$ — удельная площадь поверхности сорбента, вычисленная по методу БЭТ, см²/г; v — объем 1 ммоль охлажденного пара при температуре опыта, см³.

Значение δ соответствует началу гистерезиса. На каждом этапе десорбции сорбента при $\delta = \text{const}$ наблюдается следующая зависимость [51]:

$$\Delta v = \Delta v^* (r/r_K)^3. \quad (5.24)$$

Здесь Δv — изменение сорбции, выраженной в объеме охлажденного пара при температуре опыта; Δv^* — приращение объема опорожненных пор.

Отношение $\Delta v^* / \Delta r$ (или $\frac{dv}{dr}$) выражает распределение объема пор по радиусам для твердого пористого тела.

Ртутная порометрия

Метод основан на свойстве ртути не смачивать многие твердые тела. Связь между внешним давлением P и капиллярным сопротивлением в порах твердого тела определяется уравнением капиллярного падения [224]:

$$Shg_{рж} = -\pi r^2 \cos \theta_c. \quad (5.25)$$

Здесь S — площадь поперечного сечения поры; h — высота капиллярного падения жидкости; π — периметр поры.

Так как $hgr_{ж} = P$, то $SP = -\pi \sigma \cos \theta_c$ или

$$S/\pi = -\sigma \cos \theta_c / P. \quad (5.26)$$

Отношение площади поперечного сечения пор к периметру представляет собой гидравлический радиус $r_{гидр}$, который всегда равен половине эквивалентного радиуса r_a поры при сечении любой формы:

$$r_{гидр} = r_a / 2 = -\sigma \cos \theta_c / P, \quad (5.27)$$

$$r_a = -2\sigma \cos \theta_c / P. \quad (5.28)$$

Пористую структуру твердых тел исследуют на установке, состоящей из порометров низкого и высокого давления. Приборы позволяют измерить эквивалентные радиусы пор от 3,5 до 35 000 нм [51, 224].

Порометр низкого давления (рис. 5.9) предназначен для вакуумирования образцов, заполнения их ртутью и определения объ-

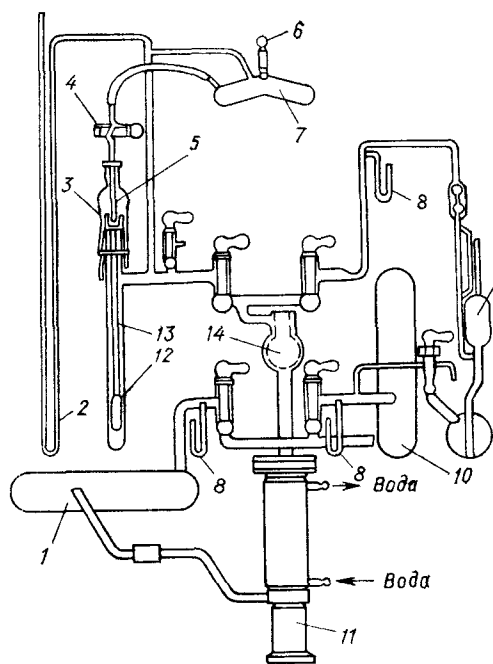


Рис. 5.9. Схема поромера низкого давления:

1, 10 — форбаллон; 2 — манометрическая трубка; 3 — контакты цилиндра; 4 — кран; 5 — капилляр для подачи ртути; 6 — пробка; 7 — сосуд для ртути; 8 — ртутные манометры; 9 — манометр Мак-Леода; 11 — диффузионный насос; 12 — дилатометр; 13 — цилиндр порометра; 14 — ловушка паров ртути

ема наиболее крупных пор. Перед началом опыта исследуемый образец загружают в дилатометр 12, представляющий собой стеклянный капсоль, плавно переходящий в капилляр. Затем дилатометр взвешивают на технических весах и помещают в цилиндр 13 поромера. Вакуумирование образца производят первоначально форвакуумным насосом, затем диффузионным 11. В случае исследования

термически стойких твердых тел с целью полного обезгаживания цилиндр поромера нагревают в трубчатой электрической печи до 250—300 °С. По достижении давления 13,3 мПа нагрев прекращают и дилатометр заполняют ртутью. Затем отключают форвакуумный насос, замеряют столб ртути в дилатометре и сопротивление электрической цепи поромера при полностью погруженной в ртуть платиново-иридиевой проволоке дилатометра. После этого, впуская воздух в поромер, повышают давление в последнем до 133 кПа, при этом часть ртути входит в крупные поры катализатора и сопротивление проволоки изменяется. Давление в поромере повышают до атмосферного, замеряя сопротивление электрической цепи.

Поромер высокого давления (рис. 5.10) позволяет определять объем пор размером от 3 до 6000 нм. Дилатометр помещают в полость бомбы поромера. Перед повышением давления замеряют начальное сопротивление электрической цепи. Давление в бомбе (6—8 МПа) создают азотом из баллона. После использования азота включают масляный насос; создается определенное давление, при котором замеряют сопротивление цепи.

Расчет объема и радиуса пор производят следующим образом. Объем ртути (см³), заполняющий поры сорбента при данном давлении в бомбе поромера, рассчитывают по формуле:

$$v_{\text{PT}} = K_{\text{II}}(R_P - R_0). \quad (5.29)$$

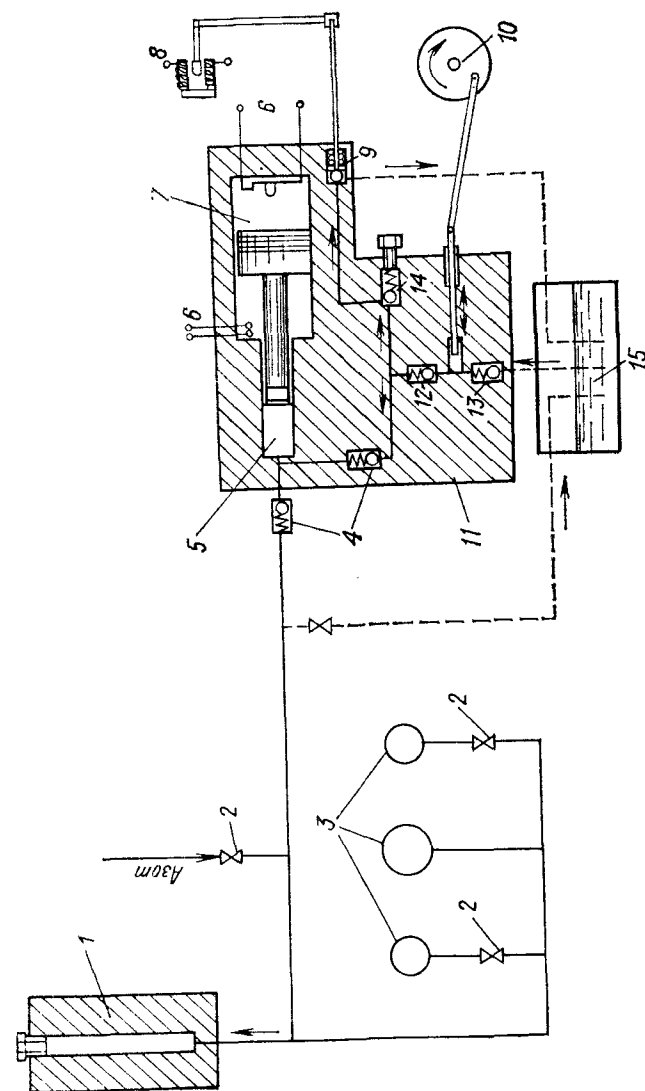


Рис. 5.10. Схема поромера высокого давления:

Рис. 5.10. Схема поромера высокого давления: 1 — бомба; 2 — кран; 3 — манометры; 4 — обратные клапаны; 5 — цилиндры высокого давления; 6 — электроконтакты; 7 — цилиндр низкого давления; 8 — электромагнит; 9 — предохранительный клапан; 10 — насос; 11 — электроподогреватель; 12 — нагревательный клапан; 13 — всасывающий клапан; 14 — редукционный клапан; 15 — масляный бак; (—) — масляный провод под давлением; (---) — маслопровод без давления

Здесь K_d — константа дилатометра, $\text{см}^3/\text{Ом}$ (определяется специальной градуировкой и показывает, какой объем ртути должен войти в поры, чтобы сопротивление электрической цепи изменилось на 1 Ом); R_p — сопротивление цепи при данном давлении, Ом; R_0 — начальное сопротивление цепи, Ом.

Удельный объем пор ($\text{см}^3/\text{г}$) составит:

$$v_{уд} = v_{рт} \Delta v_{рт} / a_{кат}. \quad (5.30)$$

Здесь $\Delta v_{рт}$ — поправка на сжатие всего объема ртути в дилатометре (вводят, начиная с давления 1 МПа):

$$\Delta v_{рт} = m_{рт} N_p, \quad (5.31)$$

$m_{рт}$ — масса ртути в дилатометре, г; N_p — средний поправочный коэффициент при соответствующем давлении [224].

Эквивалентный радиус капилляров r_0 (нм), заполняемых при данном давлении P , равен:

$$r_0 = 2\sigma \cos \theta_c / P_{прив}. \quad (5.32)$$

Здесь $\sigma = 480 \cdot 10^{-2}$ Н/м (для ртути); $\theta_c = 140^\circ$ (для ртути); $P_{прив}$ — приведенное давление, МПа:

$$P_{прив} = P_m + P_n - \Delta P, \quad (5.33)$$

P_m — манометрическое давление, МПа; P_n — начальное давление, МПа; ΔP — уменьшение давления столба ртути в капилляре дилатометра, МПа.

При графическом изображении интегральной порограммы по оси ординат откладывают объем пор $\varphi_{св}$ ($\text{см}^3/\text{см}^3$) или $v_{уд}$ ($\text{см}^3/\text{г}$), а по оси абсцисс — логарифмы их эквивалентных радиусов. Порограммы различных образцов катализаторов приведены в гл. 2.

Определение истинной и кажущейся плотности катализатора

По истинной $\rho_{ист}$ ($\text{г}/\text{см}^3$) и кажущейся $\rho_{каж}$ ($\text{г}/\text{см}^3$) плотностям можно достаточно точно рассчитать суммарный удельный объем пор ($v_{уд}$, $\text{см}^3/\text{г}$) катализатора [51, 217]:

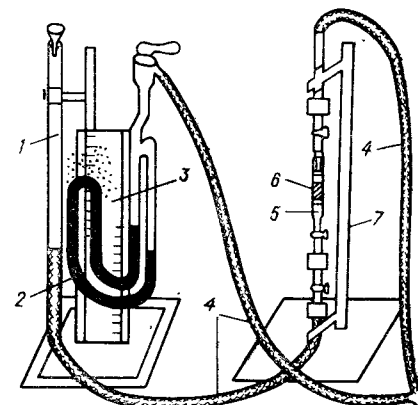
$$v_{уд} = 1/\rho_{каж} - 1/\rho_{ист}. \quad (5.34)$$

Истинная плотность — масса единицы объема собственно твердого материала без учета объема пор. Наиболее распространен пикнометрический способ определения истинной плотности твердых тел. В качестве пикнометрической жидкости можно использовать бензол, этанол, воду и другие растворители [51, 216].

Кажущаяся плотность — масса единицы объема твердого материала, включая объем пор. Кажущуюся плотность определяют на установке, изображенной на рис. 5.11. Для этого навеску образца 6 помещают в предварительно взвешенный прибор 5. Нижнюю часть прибора вакуумным шлангом 4 соединяют с бюреткой 1, а верхнюю — с форвакуумным насосом, с помощью которого откачивают воздух из образца. Остаточное давление замеряют вакуум-манометром 3. Далее открывают краны, и ртуть заполняет образец. Затем краны закрывают, и ртуть вдавливается

Рис. 5.11. Установка для определения кажущейся плотности:

1 — бюретка со ртутью; 2 — ртуть; 3 — вакуум-манометр; 4 — вакуумный шланг; 5 — прибор для определения кажущейся плотности; 6 — образец; 7 — штатив



в поры под атмосферным давлением. После этого насос отключают, прибор очищают от ртути и взвешивают. Кажущуюся плотность рассчитывают по формуле:

$$\rho_{каж} = 13,54 a_{кат} / [m_1 - (m_2 - a_{кат})] \quad (5.35)$$

Здесь 13,54 — плотность ртути при 20°C , $\text{г}/\text{см}^3$; m_1 — масса прибора с ртутью; m_2 — масса прибора с образцом и ртутью, г.

Суммарную пористость катализатора можно также определить с помощью водопоглощения W (% от массы образца) [51]:

$$W = (a_{кат1} - a_{кат0}) \cdot 100 / a_{кат0}. \quad (5.36)$$

Здесь $a_{кат0}$ и $a_{кат1}$ — масса испытуемого образца до и после насыщения соответственно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ

Применение высоких давлений, температур и скоростей, которыми характеризуется современное развитие химии, невозможно без знания механических свойств используемых материалов, в том числе сорбентов и катализаторов. Эти материалы, как правило, являются дисперсными системами. Особенности дисперсных тел определяют иную, отличную от сплошных материалов, зависимость прочности от характера напряженного состояния.

Основные положения, отражающие специфику тонкодисперсных пористых тел, следующие [225]:

- 1) прочность таких материалов зависит не столько от прочности первичных частиц, образующих тело, сколько от характера контактов между ними;
- 2) число контактов определяется размером первичных частиц и способом их упаковки — структурой;
- 3) крупные поры не только уменьшают число контактов в данном сечении, но и являются концентраторами напряжений и поэтому особенно резко понижают прочность;
- 4) подобно сплошным, пористые тела в зависимости от пути их получения характеризуются определенным распределением (макро- и микроскопических) внутренних напряжений; последние снижают прочность при эксплуатации;
- 5) важной характеристикой является прочность индивидуального контакта.

Условия создания напряженного состояния материала во время испытания должны по возможности соответствовать условиям, в которых будет находиться образец при эксплуатации.

Основными видами механических испытаний являются [51, 226]: статические испытания на растяжение, сжатие, изгиб, кручение и срез; динамические испытания на ударную вязкость и ударный разрыв; испытания на выносливость и другие. Кроме того, материалы испытывают на твердость, износ и истирание.

Испытания катализаторов фильтрующего слоя в статическом режиме

Для катализаторов фильтрующего слоя наиболее важны закономерности статического разрушения раздавливанием. Этот режим наиболее прост и в значительной мере отвечает реальным условиям разрушения катализаторов стационарного слоя.

Для испытаний в статических режимах создан прибор МП-2С [225]. Определение разрушающего усилия на этом приборе производится посредством пружинного силоизмерителя. Однако конструкция этого устройства сложна и недостаточно универсальна.

Проще и надежнее схема экстензогра ИПГ-1 (измеритель прочности гранул) [227]. Основным принципом и в этом приборе является измерение разрушающего усилия с помощью плоской пружины. Для замера прогиба последней предусмотрена электромагнитная схема, позволяющая производить запись результатов. Прибор может работать как при ручном управлении, так и в автоматическом режиме.

Принцип действия экстензогра (рис. 5.12) основан на изменении индуктивности дифференциально-трансформаторной катушки 7 датчика, пропорциональном усилию, затрачиваемому на раздавливание гранулы. При измерении усилия матрица 4, жестко соединенная со стержнем 6 катушки, под давлением пуансона 2 перемещается вниз. Перемещение зависит от усилия, с кото-

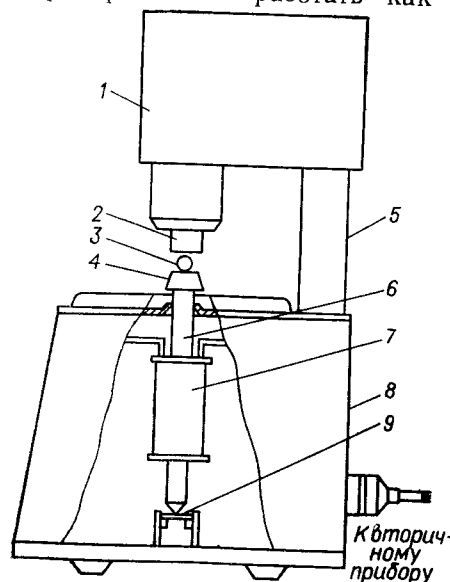


Рис. 5.12. Схема прибора ИПГ-1:
1 — кожух; 2 — пуансон; 3 — образец; 4 — матрица; 5 — штанга; 6 — стержень; 7 — дифференциально-трансформаторная катушка; 8 — корпус; 9 — пружина

рым пуансон давит на гранулу 3, и от значения реактивного момента измерительной пружины 9, действующей на сердечник катушки снизу. Вращательные движения двигателя с помощью конических шестерен преобразуются в поступательное движение пуансона. Двигатель, шестерни и пуансон установлены на металлической штанге 5 и закрыты кожухом 1.

Для испытаний в каждом случае отбирают 10—20 образцов. Раздавливание производят при горизонтальном положении гранул (по «образующей»), когда усилие направлено перпендикулярно оси образца и раскалывание происходит в вертикальной плоскости. Прочность P находят как отношение среднего разрушающего усилия F образцов к площади сечения гранулы, по которому происходит разлом.

Для цилиндров:

$$P = F/(DH), \quad (5.37)$$

для образцов кольцеобразной формы:

$$P = F/[D - dH]. \quad (5.38)$$

Здесь D — диаметр цилиндра или наружный диаметр кольца, см; d — внутренний диаметр кольца, см; H — высота образцов, см.

Метод истирания

Существует ряд методов определения истираемости контактных масс [51, 228], из которых наиболее достоверны испытания в эрлифте и в условиях кипящего слоя в течение 50—80 ч. Установка кипящего слоя аналогична установкам проточного типа для определения активности (см. рис. 5.1), только газ в реактор подается снизу. Причем истирание, как правило, проводится в атмосфере воздуха и при комнатной температуре. Истираемость массы J (%) за определенный период времени рассчитывают как отношение убыли в массе катализатора $\Delta m_{\text{кат}}$ к первоначальной его массе $m_{\text{кат}}$:

$$J = \Delta m_{\text{кат}} \cdot 100 / m_{\text{кат}}. \quad (5.39)$$

На рис. 5.13 представлено изменение истираемости во времени для износоустойчивого ванадиевого катализатора КС с зернами неправильной формы. Степень истираемости (после начального периода обкатки зерен, равного примерно 20—25 ч) составляет около 1 % в месяц.

Существует и ряд других методов, позволяющих в более форсированном режиме измерять истираемость контактных масс [51, 228].

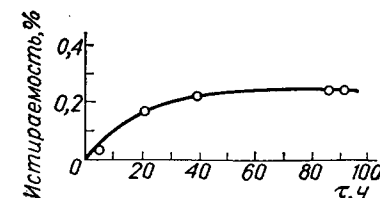
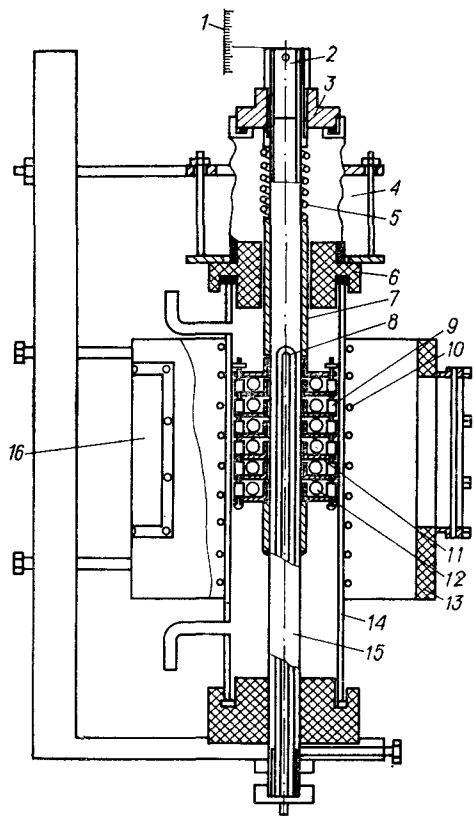


Рис. 5.13. Зависимость истираемости ванадиевой контактной массы КС от времени

Рис. 5.14. Схема прибора для определения механической прочности катализаторов в условиях реакции:



Исследования катализаторов в условиях реакции

Определение механической прочности в условиях катализа дает наиболее достоверные сведения о качестве катализатора. Прибор, позволяющий определить механическую прочность катализатора непосредственно в условиях протекания реакции (*in situ*), представлен на рис. 5.14.

Образцы 12 катализатора по три гранулы помещают между плоскими перфорированными тарелками 11, расположенными в реакторе 14 на стержне 15. Реактор изготовлен из прозрачного опти-

ческого кварца, обогревается с помощью спирали 10. Усилие поджима создается измерительной пружиной 5 и втулкой 2 и передается через втулку 7 и тарелки на образцы. Для предотвращения перекосов при одновременном разрушении гранул между тарелками установлены по три втулки 9, которые ограничивают вертикальное перемещение тарелок.

Степень сжатия пружины определяют ходом нажимной втулки 2 и фиксируют указателем. Втулка 7 свободно проходит через пробку 6 реактора. Герметичность создают сильфоном 4, плотно надетым на пробку 6 и гайку 3. Реактор крепят на каркасе прочной каталитической установки и теплоизолируют с помощью цилиндрического разъемного теплоотражателя 13 с окнами 16, которые позволяют наблюдать гранулы непосредственно в ходе реакции. Контроль и регулирование температуры в зоне реакции ведут с помощью термопары 8 и самопишущего прибора типа ПСР-1.

Методика испытаний состоит в следующем. После загрузки реактора и прогрева включают подачу реагентов и создают определенный поджим пружины. Через окна отражателя визуально фиксируют число неразрушившихся гранул.

Для проведения опытов в условиях катализа могут быть использованы рентгенографические камеры (а. с. СССР 1081492) [228, 229]. Их основой является кварцевая ампула с утонченными (примерно до 50 мкм) рентгенопрозрачными стенками, которую помещают в печь специальной конструкции, установленную на гониометре. Систематическое использование таких камер сопряжено с рядом трудностей. Устранить некоторые из них удалось созданием прибора (рис. 5.15) для рентгенографического изучения катализаторов в условиях реакции [83]. Это, в сочетании с методикой подготовки образцов, обеспечивает надежность и достоверность полученных результатов [83].

Для высокотемпературной рентгенографии наилучшим образцом является таблетка необходимого размера и прочности. Порошок катализатора прессуют в таблетку с усилием 20 т, которую затем прокалывают для увеличения прочности. Сформованную таблетку закрепляют на держателе образца 12, после чего последний вводят и фиксируют в ампуле 5. Ампулу продувают смесью реагентов, состав и объемные скорости которой в основном соответствуют стандартным, принятым при определении активности изучаемых катализаторов. Одновременно с нагревом образца дифрактометр с помощью «колеблющегося» счетчика проводит съемку в необходимой области углов. После получения рентгенограммы и ее оперативной идентификации режимы (температура, состав реагентов) реакции изменяют, и процесс получения новой рентгенограммы повторяют. Охлаждение образца в ряде случаев проводят в контролируемых условиях.

На такой установке изучали ванадиевые катализаторы нанесенного типа [230]. Помещенный в установку образец нагре-

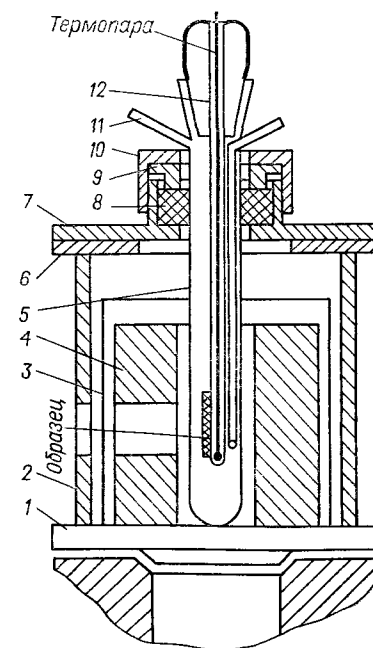


Рис. 5.15. Прибор для рентгенографического исследования катализаторов в условиях реакции:

1 — основание; 2 — корпус; 3 — аднацион-
ный экран; 4 — нагреватель; 5 — кварцевая
ампула; 6 — юстировочное приспособление;
7 — сальниковое устройство; 8 — прокладка;
9 — нажимная втулка; 10 — нажимная гайка;
11 — штуцер; 12 — держатель образца

вали в токе воздуха до 420 °С, после чего подавали реакционную смесь (7 % SO₂ + воздух) и снимали рентгенограмму. Метод для этих катализаторов оказался очень информативным. Можно было четко проследить формирование фазового состава в условиях реакции, а также увидеть (в полном смысле этого слова) переход твердой кристаллической фазы активного компонента в отсутствие реакционной среды в расплав, в жидкость при условиях реакции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Боресков Г. К. Катализ. Новосибирск: Наука, 1971. 267 с.
2. Катализ в промышленности/Под ред. Б. Лич. М.: Мир, 1986. Т. 1. 324 с. Т. 2. 291 с.
3. Лукьянов П. М. Краткая история химической промышленности СССР. М.: Изд. АН СССР, 1959. 464 с.
4. Каталитические свойства веществ: Справочник/Под ред. Ройтера В. А. Киев: Наукова думка, 1968. 1461 с.
5. Мухленов И. П., Авербух А. Я., Кузнецов Д. А. и др. Общая химическая технология. Т. 2. Важнейшие химические производства. М.: Высшая школа, 1984. 263 с.
6. Bond G. C. Heterogeneous Catalysis. Oxford, New York, 1974. 120 p.
7. Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1979. 344 с.
8. Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, Каз. ССР, 1979. 364 с.
9. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 520 с.
10. Технология синтетического метанола/Под ред. М. М. Караваева. М.: Химия, 1984. 240 с.
11. Тюрчев И. Я. Теоретические основы получения бутадиена и изопрена методами дегидрирования. Киев: Наукова Думка, 1973. 271 с.
12. Амелин А. Г. Технология серной кислоты. М.: Химия, 1983. 360 с.
13. Производство аммиака/Под ред. В. П. Семенова. М.: Химия, 1985. 368 с.
14. Справочник азотчика/Под ред. Е. Я. Мельникова. М.: Химия, 1986. Т. 1. 512 с.; 1987. Т. 2. 464 с.
15. Очистка технологическая газов/Под ред. Г. А. Семеновой, И. И. Лейтеса. М.: Химия, 1977. 487 с.
16. Гетерогенные каталитические процессы: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1984. 169 с.; 1985. 177 с.; 1986. 181 с.; 1987. 146 с.
17. Мухленов И. П., Анохин В. Н., Проскуряков В. А. и др. Катализ в кипящем слое. Л.: Химия, 1978. 232 с.
18. Tagui Khan M. M., Martell A. E. Homogenous Catalysis by Metal Complexes. New York, London: Acad. Press, 1974. V. I. 422 p.; V. II. 195 p.
19. Мухленов И. П., Тумаркина Е. С., Фурмер И. Э., Авербух А. Я. Общая химическая технология. Т. 1. Теоретические основы химической технологии. М.: Высшая школа, 1984. 256 с.
20. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 298 с.
21. Carberry J. J. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. McGraw-Hill, New York, 1976. 642 p.
22. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М.: Госхимиздат, 1954. 348 с.
23. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Свободные радикалы и цепные реакции. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
24. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973. 750 с.
25. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1972. 494 с.
26. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ./Под ред. Соколова В. И. Л.: Химия, 1982. 592 с.
27. Мухленов И. П., Добкина Е. И., Филиппова З. Г., Матвеева Н. П.//ЖПХ. 1971. Т. 44. № 3. С. 643—647; 1973. Т. 46. № 9. С. 1931—1935.
28. Добкина Е. И., Мухленов И. П.//Кинетика и катализ. 1974. Т. 15, № 2. С. 531—533.
29. Боресков Г. К.//Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 3. С. 470—480.

30. Атрощенко В. И. Кинетика гетерогенно-каталитических процессов под давлением. Харьков: Вища школа, 1974. 169 с.
31. Левенишпиль О. Инженерное оформление химических процессов: Пер. с англ./Под ред. Слинько М. Г. М.: Химия, 1969. 621 с.
32. Слинько М. Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968. 95 с.; ТОХТ. Т. 6, № 6. С. 807.
33. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1976. 463 с.
34. Слинько М. Г., Шеплев В. С. //Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, № 2. С. 531—540.
35. Расчеты аппаратов кипящего слоя: Справочник/Под ред. Мухленова И. П., Сажина Б. С., Фролова В. Ф. Л.: Химия, 1986. 352 с.
36. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 605 с.
37. Васильев Б. Т., Овагина М. И. Технология серной кислоты. М.: Химия, 1985. 384 с.
38. Киперман С. Л. //Кинетика и катализ. 1977. Т. 18, № 1. С. 84—89.
39. Bartholomew C. H. //Catalyst «Chemical Engineering». 1984. V. 91. № 23. P. 96—112.
40. Иоффе И. И., Решетов В. А., Добротворский А. М. Гетерогенный катализ. Л.: Химия, 1985. 224 с.
41. Дзиско В. А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 260 с.
42. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 589 с.
43. Давидянц А. А., Первушкин Н. И. Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикагелей. М.: Химия, 1972. 168 с.
44. Марголис Л. Я. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. М.: Химия, 1967. 363 с.
45. Kotera V., Oba M., Ogawa K. et al. //Preparation of Catalysts/Delmon B., Jacobs P. A., Poncelet G. (eds). Amsterdam: Elsevier, 1976. P. 589.
46. Williams R. I. I., Cunningham R. E. //Ind. Eng. Prod. Res. Dev. 1974. P. 13; 49.
47. Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. М.: Химия, 1972. 453 с.
48. Кузнецова С. М., Ильин Б. В., Денисов В. В., Куприянова Е. В. //Гетерогенные каталитические процессы: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1986. С. 119—121.
49. Андрушкевич М. М., Буянов Р. А., Котельников И. Р. //Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск: Ин-т катализа, СО АН СССР, 1977. С. 149—170.
50. Ильин Б. В., Добкина Е. И., Денисов В. В. и др. //ЖПХ. 1987. Т. 60, № 10. С. 2340—2343.
51. Технология катализаторов/Под ред. И. П. Мухленова. Л.: Химия, 1979. 324 с.
52. Гегузин Я. Е. Физика спекания. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1983. 309 с.
53. Hegedus L. L., Summers J. C., Schlatter I. C., Baron K. //J. Catal. 1979. V. 56, № 3. P. 321—335.
54. Preparation of Catalysts. Amsterdam: Elsevier, 1979. 706 p.
55. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 319 с.
56. Неймарк А. В., Рабинович А. Б., Хейфец Л. И. //Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 4. С. 1065—1068.
57. Боресков Г. К. //Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, № 1. С. 5—15.
58. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова думка, 1977. 357 с.
59. Ройтер В. А. Избранные труды. Киев: Наукова думка, 1976. 108 с.
60. Баландин А. А. Мультиплетная теория катализа. М.: МГУ, 1963. Т. 1. 103 с.; 1964. Т. 2. 243 с.
61. Мухленов И. П., Добкина Е. И. //Хим. пром. 1985. № 11. С. 666—670.
62. Моделирование пористых материалов/Под ред. Карианова А. П. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1976. 190 с.
63. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 294 с.
64. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 350 с.
65. Неймарк И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.
66. Карнаухова А. П. //Кинетика и катализ. 1971. Т. 12, № 4. С. 1025—1033.
67. Карнаухова А. П. Автореф. дисс. д-ра хим. наук: 073. Новосибирск, 1972. 51 с.
68. Дубинин М. М., Сахаров А. И., Рябинов Г. А. //ЖФХ. 1958. Т. 32. С. 1404—1406.
69. Киселев А. В. //Вестн. МГУ. 1961. Т. 5. С. 31—51.
70. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 348 с.
71. Слинько М. Г., Малиновская О. А., Бесков В. С. //Хим. пром. 1967. № 9. С. 641—646.
72. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Трехфазные процессы в пористых средах. М.: Наука, 1982. 296 с.
73. Боресков Г. К. //Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Новосибирск: Наука, 1970. С. 5—15.
74. Дубинин М. М. //Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1971. Т. 4. С. 37—55.
75. Розенцвейг Р. С., Глуховский Н. Г., Ларионов А. М. и др. //ЖПХ. 1984, № 10. С. 2362—2364.
76. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. М.: Наука. 1980. 974 с.
77. Оккерсе К. //Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 233—282.
78. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
79. Flanigen E. M. Molecular sieves. Zeolites. Zurich, 1974. 139 s.
80. Маслаутов Р. М. Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов. М.: Химия, 1975. 272 с.
81. Комаров В. С., Дубинин И. Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1981. 336 с.
82. Мухленов И. П., Добкина Е. И., Розенцвейг Р. С. и др. //ЖПХ. 1986, № 2. С. 288—294.
83. Мухленов И. П., Петухова Т. С., Ларионов А. М. и др. //ЖПХ. 1984, № 11. С. 2602—2605.
84. Филиппова З. Г., Розенцвейг Р. С., Кузнецова С. М. //Вопросы кинетики и катализа: Межвуз. сб. науч. тр. Иваново, 1983. С. 44—47.
85. Porova G. V., Andreishkevich T. V., Metalkova G. A. //React. Kinet. and katal. Lett. 1977. V. 12, № 4. P. 469—473.
86. Боресков Г. К., Вельяминов С. А., Сазонова Н. Н. и др. //Колориметрия в адсорбции и катализе: II Всесоюз. симпозиум. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. Препр. № 15.
87. Стукановская Н. А., Ройтер В. А. //Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. С. 216.
88. Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. М.: Мир, 1966. 507 с.
89. Буянов Р. А. Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 206 с.
90. Захарьевский М. С. Кинетика и катализ. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. 226 с.
91. Salch I. M. //Trans Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 242, 565.
92. Левинтер М. Е., Панченков Г. М., Танатаров М. А. //Хим. и технол. топлив и масел. 1966. № 3. С. 9—13.
93. Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации/Под ред. Поповского В. В. Новосибирск: Наука, 1976. 108 с.
94. Калугина Г. А. Производство аммиака и азотной кислоты. Ташкент: Ин-т науч.-техн. информации и пропаганды Узб. ССР, 1965. С. 275—278.

95. *Класен П. В., Гришаев И. Г.* Основы техники гранулирования. М.: Химия, 1982. 272 с.
96. *Коганова Э. М., Шахова Т. Е., Паниткова А. Е.* // Коллоид. ж. 1961. Т. 23, № 5. С. 568—570.
97. *Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Мухленов И. П.* // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6, № 2. С. 352—355.
98. *Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И.* // Хим. пром. 1965, № 10. С. 751—754.
99. *Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И.* // Хим. пром. 1971. № 8. С. 600—602.
100. *Мухленов И. П., Трабер Д. Г., Добкина Е. И.* // Хим. пром. 1964. № 4. С. 1—3.
101. *Анохин В. Н., Чечко В. А., Мухленов И. П.* // ЖПХ. 1967. Т. 40, № 10. С. 973—978.
102. *Мельник Б. Д.* // Хим. пром. 1956, № 4. С. 193—196.
103. *Судариков Б. Н., Раков Э. Г.* Процессы и аппараты урановых производств. М.: Машиностроение, 1969. 383 с.
104. *Криворучко О. П., Буянов Р. А., Абаулина Л. И. и др.* // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. Вып. 5. С. 1323—1327.
105. *Боресков Г. К.* // Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977. С. 44—55.
106. *Болотов Б. А., Комаров В. А., Низовкина Т. В.* Практические работы по органическому катализу. Л.: Изд-во ЛГУ, 1959. 195 с.
107. *Малиновская Т. А.* Разделение суспензий в промышленности органического синтеза. М.: Химия, 1971. 318 с.
108. *Алиев Р. Г.* Оператор по производству шарикового алюмосиликатного катализатора. Баку: Азнефтеиздат, 1956. 144 с.
109. *Рубинштейн А. М., Клячко-Гурвич А. Л., Акимов В. М.* // Изв. АН СССР. ОХН. 1961, № 5. С. 780—788.
110. *Семенова Е. С.* // Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: Наука, 1964. С. 401—416.
111. *Мирский Я. В., Косолапова А. П., Варшавер В. Е. и др.* // Научные основы приготовления катализаторов: Матер. Всесоюз. совещания. Новосибирск, 1984. С. 115—129.
112. *Мирский Я. В., Мегедь Н. Ф., Косолапова А. П. и др.* // Научные основы производства катализаторов. Новосибирск: Наука, 1982. С. 170—217.
113. *Мирский Я. В.* // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14, № 4. С. 1083—1085.
114. *Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода* / Под ред. Семенова В. П. Л.: Химия, 1973. 246 с.
115. *Сборник рефератов НИР, НИИХИММАШ. Сер. 03, № 1—2.* Иркутск, 1971. 81 с.
116. *Мусленко В. П., Товбин М. В.* // Укр. хим. ж. 1962. Т. 28, № 3. С. 315—323.
117. *Товбин З. М., Стражеско Д. Н.* // Укр. хим. ж. 1968. Т. 34, № 9. С. 876—880.
118. *Дуплякин В. К., Фенелонов В. Б.* // Научные основы технологии катализаторов. Новосибирск, 1981. Вып. 13. С. 137—195.
119. *Дерягин Б. В.* // ЖФХ. 1958, № 8. С. 32—37.
120. *Альцшлер М. А.* // Коллоид. ж. 1961. Т. 23, № 6. С. 646—648.
121. *Сафонов И. С., Мухленов И. П., Добкина Е. И. и др.* // Хим. пром. 1970, № 9. С. 687—689.
122. *Тесленко В. М., Мухленов И. П., Анохин В. Н.* // ЖПХ. 1967. Т. 40, № 12. С. 2663—2667.
123. *Боресков Г. К., Чесалова В. С.* // Хим. пром. 1960, № 6. С. 476—482.
124. *Станцо В. В., Черенко Б. М.* Водород—хром. М.: Наука, 1971. 226 с.
125. *Кальверт Р.* Диатомиты. М.: ИЛ, 1953. 201 с.
126. *Кащенко Г. А.* Основы металлургии. М.: Машгиз, 1959. 395 с.
127. *Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 511 с.
128. *Дубинин М. М.* // Усп. хим. 1955. Т. 24. С. 513—517.
129. *Малкиман В. И., Шамиров В. М., Олесова А. Л. и др.* // Научные основы приготовления катализаторов: Матер. Всесоюз. совещания. Новосибирск, 1984. С. 207—229.
130. *Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.* Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973. С. 19—88.
131. *Вишнякова Г. П.* // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, № 6. С. 1545—1548.
132. *Шморгуненко Н. С., Левицкий Э. А.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1966, № 2. С. 42—49.
133. *Гагарина В. А., Кукулина В. Н., Хомякова Л. Г. и др.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 174—176.
134. *Кукулина В. Н., Левицкий Э. А., Плясова Л. М.* // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14, № 3. С. 726—728.
135. *Лейбуш А. Г.* Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. М.: Химия, 1971. 180 с.
136. *Добросельская Н. П., Илларионов В. В., Петровская Г. И.* // Цвет. мет. 1979, № 5. С. 31—33.
137. *Кравцова И. А., Малкиман В. И., Добкина Е. И. и др.* // ЖПХ. 1981. Т. 54, № 6. С. 1411—1414.
138. *Кравцова И. А., Малкиман В. И., Добкина Е. И. и др.* // Технология катализаторов и катализ: Межвуз. сб. науч. тр. / Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. С. 41—45.
139. *Уокер Д. Ф.* Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. 608 с.
140. *Родионова Е. В., Левинтер М. Е.* // Каталитические процессы и катализаторы: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982. С. 18—21.
141. *Попова Н. М., Кайгалтырова К. Ж.* // Каталитическая очистка газов. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981. Ч. 1. С. 93—100.
142. *Селиверстова М. Б., Власов Е. А., Дерюжкина В. И.* // ЖПХ. 1981. Т. 54, № 10. С. 2307—2310.
143. *Саухин Н. А., Мухленов И. П., Бузанова Г. Н. и др.* // Бум. пром. 1979, № 11. С. 27—28.
144. *Конюнк И. Ф.* // Гетерогенные химические реакции и реакционная способность. Минск: Наука и техника, 1975. С. 93—115.
145. *Технология синтетического метанола* / Под ред. Караваева М. М. М.: Химия, 1984. 238 с.
146. *Буряк Н. И., Макарова Е. И.* // Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты. М.: Госхимиздат, 1963. С. 62—67.
147. *Кингери У. Д.* Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1964. 499 с.
148. *Соколовский А. А., Яшке Е. В.* Технология минеральных удобрений и кислот. М.: Химия, 1971. 304 с.
149. *Сокольский Д. В.* Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах. Алма-Ата: Наука, 1970. 488 с.
150. *Проблемы теории и практики исследований в области катализа* / Под ред. Ройтера В. А. Киев: Наукова думка, 1973. 361 с.
151. *Фасман А. Б.* // О путях создания эффективных катализаторов гидрогенизации: Советско-японский семинар по катализу. Алма-Ата, 1975. С. 8—11.
152. *Shigehara Yoshiko, Ohashi Atsumi* // J. Catalysis. 1969. V. 15, № 3. P. 224—232.
153. *Верзал А. И., Маркевич С. В.* // Природные минеральные сорбенты. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. С. 358—369.
154. *Межелумова А. И., Авакимян С. А., Мизяков Д. М. и др.* // Труды ГрозНИИ. Сб. № 23. Грозный: Химия, 1960. С. 304—315.
155. *Эммануилова Е. М., Мирский Я. В., Оглоблина Л. И.* // Там же, С. 316—321.
156. *Мегедь Н. Ф., Мирский Я. В.* // Цеолитные катализаторы и адсорбенты. Грозный: ЦНИИТЭНефтехим. 1978. Вып. 33. С. 54—59.
157. *Сотирова А., Сапожанина А., Йорданова А. и др.* // Химия и индустрия. 1972. Т. 44, № 3. С. 132—134.
158. *Романовский Б. В., Топчиева К. В., Столярова Л. В. и др.* // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, № 6. С. 1525—1530.
159. *Миначев Х. М., Исаков Я. И.* // Металлсодержащие цеолиты в катализе. М.: Наука, 1976. С. 11—16.
160. *Миначев Х. М.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, № 4. С. 936—941.
161. *Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исаков Я. И.* // Усп. хим. 1966. Т. 35, № 12. С. 2151—2177.

162. *Хамрабаева Х. А., Хайбуллина Р. А., Рустамов Х. Р.*//Узб. хим. ж. 1970. № 2. С. 35—38.
163. *Богатырев В. Л.* Иониты в смешанном слое. Л.: Химия, 1968. 209 с.
164. *Данквертс П.* Газожидкостные реакторы. М.: Химия, 1973. 296 с.
165. *Холанд Ф. А., Чапман Ф. С.* Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов. М.: Химия, 1973. 208 с.
166. *Михалев М. Ф., Третьяков Н. П., Мильченко А. И., Зобнин В. С.* Расчет и конструирование машин и аппаратов химических производств. Л.: Машиностроение, 1984. 301 с.
167. *Медведев В. Д., Городинская С. А.*//Теплофизика и теплотехника. Киев: Наукова думка, 1973. № 24. С. 87—89.
168. *Медведев В. Д., Измайлова А. Н., Консетов В. В.* Теория и практика перемешивания в жидких средах: М.: НИИТЭХИМ, 1976. С. 164—166.
169. *Осипов А. В., Лосик В. И., Бобинтева Б. А.*//Труды VI Всесоюз. конф. по моделированию хим. и нефтехим. процессов и реакторов «Химреактор-6». Дзержинск, 1977. Т. 3. С. 239—249.
170. *Хан О. А., Гуцин Ю. А.*//Цвет. мет. 1970. № 1. С. 29—31.
171. *Агранат Б. А.* Физические основы технологических процессов, протекающих в жидкой фазе с воздействием ультразвука. М.: Машиностроение, 1969. 237 с.
172. *Степанова Е. А., Комаров В. С.*//Вести. АН БССР. Сер. хим. наук. 1979. № 1. С. 11—14.
173. *Гершгал Д. А., Фридман В. М.* Ультразвуковая технологическая аппаратура. М.: Энергия, 1976. 319 с.
174. *Плановский А. Н., Рамм В. М., Каган С. З.* Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1968. 847 с.
175. *Малиновская Т. А.* Разделение суспензий в промышленности органического синтеза. М.: Химия, 1971. 318 с.
176. *Жужиков В. А.* Фильтрация. М.: Химия, 1971. 440 с.
177. *Успенский А. В., Слепнев Л. М.*//Химическое машиностроение. М.: НИИХИММАШ, 1972. Вып. 71. С. 104—112.
178. *Жевноватый А. И.*//Цвет. мет. 1965, № 3. С. 47—51.
179. *Стеценко В. И., Фортунатов Н. С.*//Хим. и нефт. маш. 1967. № 3. С. 12—14.
180. *Лыков М. В.* Сушка в химической промышленности. М.: Химия, 1970. 429 с.
181. *Чернобыльский И. И., Тананайко Ю. М.* Сушильные установки в химической промышленности. Киев: Техника, 1969. 279 с.
182. *Романков П. Г., Раиковская Н. Б.* Сушка во взвешенном состоянии. Л.: Химия, 1979. 271 с.
183. *Лебедев П. Д.* Теплообменные, сушильные и холодильные установки. М.: Энергия, 1972. 320 с.
184. *Лыков М. В., Леончик Б. И.* Распылительные сушилки. М.: Машиностроение, 1966. 331 с.
185. *Пажо Д. Г., Прахов А. М., Равикович Б. В.* Форсунки в химической промышленности. М.: Химия, 1973. 221 с.
186. *Исламов М. Ш.* Проектирование и эксплуатация промышленных печей. Л.: Химия, 1986. 278 с.
187. *Забродский С. С.* Высокотемпературные установки с псевдооживленным слоем. М.: Энергия, 1971. 328 с.
188. *Баскаков А. П. и др.* Химико-термическая обработка в кипящем слое. М.: Металлургия, 1985. 223 с.
189. *Свердлов А. А., Махорин К. Е.*//Хим. пром. 1968. № 7. С. 59—61.
190. *Сиденко П. М.* Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1977. 368 с.
191. *Банит Ф. Г., Несвижский О. А.* Механическое оборудование цементных заводов. М.: Машиностроение, 1975. 318 с.
192. *Щупляк И. А.* Измельчение твердых материалов в химической промышленности. Л.: Химия, 1972. 61 с.
193. *Сапожников М. Ф.* Механическое оборудование предприятий строительных материалов, изделий и конструкций. М.: Высшая школа, 1971. 382 с.

194. *Завгородний В. К., Калинин Э. Л., Махаринский Е. Г.* Оборудование предприятий по переработке пластмасс. Л.: Химия, 1972. 464 с.
195. *Макаров Ю. И.* Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение, 1973. 216 с.
196. *Давидянц А. А., Первушкин Н. И.* Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикагелей. М.: Химия, 1972. 168 с.
197. *Кармишкин Б. И.*//Химическое машиностроение. М.: НИИХИММАШ. 1972. Вып. 61. С. 47—55.
198. *Нефедов В. Н., Черных Г. В.*//Там же. С. 95—103.
199. *Демин В. Д., Бесков В. С., Масленников Б. М.*//Хим. пром. 1984, № 10. С. 49—50.
200. *Кольман-Иванов Э. Э.* Таблетирование в химической промышленности. М.: Химия, 1976. 200 с.
201. *Кольман-Иванов Э. Э.*//Труды МИХМ, 1976. Вып. 19. С. 139—143.
202. *Талис Н. С., Минченко В. А.*//Химическое машиностроение. М.: НИИХИММАШ, 1972. Вып. 61. С. 37—46.
203. *Сороко В. Е., Калмыкова И. А., Бузанова Г. Н.* Гетерогенные каталитические процессы: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1985. С. 81—87.
204. *Жидомиров Г. М., Чувылкин Н. Д.*//Усп. хим. 1986. Т. 55, № 3. С. 353—370.
205. *Кучубей Д. И.* Там же. С. 418—426.
206. *Швец В. А.* Там же. С. 427—449.
207. *Скрепов А. В.* Там же. С. 450—461.
208. *Савченко В. И.* Там же. С. 462—476.
209. *Ермаков Ю. И.* Там же. С. 499—516.
210. *Kronenbitter A.*//J. Chem.—Ingenieur—Technik. 1982. V. 54, № 1. P. 33—40.
211. *Chambre P. L.*//Appl. Sci. Rec. 1960. V. A9, № 2—3. P. 157—169.
212. *Андерсон Р.* Экспериментальные методы исследования катализа. М.: Мир, 1972. 480 с.
213. *Шурмовская Н. Б., Брукс Б. П.*//ЖФХ. 1950. Т. 24, № 10. С. 1174—1178.
214. *Боресков Г. К.* Катализ. Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука, 1987. 536 с.
215. *Боресков Г. К., Буянов Р. А., Иванов А. А.*//Кинетика и катализ. 1967. Т. 8, № 1. С. 153—159.
216. *Дж. Томас, Р. Лемберт.* Методы исследования катализаторов. М.: Мир, 1983. 304 с.
217. *Пористые проницаемые материалы: Справочник/Под ред. Белова С. В. М.: Металлургия, 1987. 332 с.*
218. *Флад Э.* Межфазовая граница. Газ — твердое тело. М.: Мир, 1970. 434 с.
219. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.
220. *Engels S., Wilde M., Tran-Kim-Thanh*//L. Chem. 1977. № 17. S. 10—14.
221. *Буянова Н. Е., Карнаухов А. П.* Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Новосибирск: Наука, 1965. 60 с.
222. *Хроматографические свойства веществ и материалов: Обзорн. инф. М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1983. 31 с.*
223. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч. 1. 416 с.; Ч. 2. 712 с.
224. *Плаченов Т. Г.* Ртутная порометрическая установка П-3м. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1968. 22 с.
225. *Щукин Е. Д.*//Кинетика и катализ. 1965. Т. 6, № 4. С. 641.
226. *Авдеев Б. А.* Техника определения механических свойств материалов. М.: Машиностроение, 1965. 488 с.
227. *Контрольно-измерительные приборы. Каталог. М.: НИИТЭХИМ УНИХИМ, 1976. 41 с.*
228. *Щукин Е. Д., Бессонов А. Н., Паранский С. А.* Механические испытания катализаторов и сорбентов. М.: Наука, 1971. 54 с.
229. *Плясова Л. М.*//Методы исследования каталитических систем. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977. С. 85—110.
230. *Лобас Н. И., Семенов Г. И., Петухова Т. С.*//Гетерогенные каталитические процессы: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1984. С. 135—138.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автоматические камерные фильтры-прессы 189
Адсорбционное отравление 86
Адсорбционно-контактные сушилки 203
Активатор 54. *См. также* Промотор
Активность катализатора 30—37, 53, 57, 91, 143, 144, 234—242
Активный уголь 55, 129—131, 148
Алюмогель 78, 95, 96
Алюмосиликагели 78
Алюмосиликат (ы) 105, 167. *См. также* Катализатор алюмосиликатный
Аморфные катализаторы 76
Аппараты:
 для нанесения покрытий 232, 233
 для промывки осадков 190—192
 для сгущения и разделения суспензий 182—192
 контактные *см.* Контактные аппараты
 пропиточные 121, 179—182
Асбест 128
Аэросил 78
Аэрофонтанная сушилка 193

Барабанные грохоты 223
— вакуум-фильтры 186—189
— вращающиеся печи 104
— прокалочные печи 104, 207
— пропитыватели 180
— сушилки 193, 201, 202
— электрические печи непрямого нагрева 208
Бидисперсные материалы 78
Бидисперсные структуры 64, 65
Благоприятствующее отравление 89
Блокировка 85, 90, 92
Боксит 166

Валковые дробилки 214, 215
Вальцево-штырьевые дробилки 215
Вибрационные грохоты 223
— мельницы 217
Вибромельницы фирмы Гумбольт 217, 218
Виброперемешивание 178
Вмазывание пасты 94, 152
Волокнистые материалы 60

Гетеролитический катализ 25
Гидрогель 76
Гидроциклоны 183
Глинистые материалы 60

Глины 8, 136, 166
Глобулярные структуры 60, 62
Гомогенизаторы 222
Гомолитический катализ 25
Гранулирование на тарельчатом грануляторе 94, 105, 152
Грануляционные устройства 225
Грохоты 223
Губчатые структуры 60

Дезинтеграторные мельницы 216
Диатомит 128
Дисмембраторные мельницы 217
Дробилки 213—215

Емкостной пропитыватель 179

Железная руда 166

Закоксовывание 17
Зауглероживание 91

Избирательность катализатора 36, 51, 89
Износоустойчивость 53
Износоустойчивые носители 95
— контактные массы 105
Изотермы адсорбции 243—245, 250
Инактивация 84, 167. *См. также* Отравление катализатора
Индукционная печь 211
Инициаторы 14
Интенсивность катализатора 50
Инфузорная земля 128
Иониты 174, 175
Ионный катализ 26
Ионообменники 175
Ионообменные смолы 174
Истинное отравление 85—90

Камерные прокалочные печи 211
Камерные сушилки 193, 202, 203
Катализаторные сетки 27, 158—160
Катализатор(ы) *См. также* Производство катализаторов; Твердые катализаторы
 алюмосиликатный 17, 60, 67, 78—83, 91, 95, 96, 192, 213
 АС 79
 Бага 164

Катализаторы
 бидисперсные 29
 бифункциональные 13, 26
 ванадиевый 16, 25, 39, 86, 90, 93, 140, 142, 192, 204, 228, 257, 259
 ВЛТ 79
 гидроксид алюминия 77
 железные 14, 23, 54, 67, 160—163
 железомедный 55
 железомолибденовый 55
 железохромовые 39, 192, 193
 кипящего слоя КС 67, 68, 74, 76, 79, 129
 кобальтовые 14
 кольцеобразные 16, 28
 конверсии оксида углерода(II) 205
 ЛТИ-Ц 79, 83
 медьсодержащие 14
 металлические 121, 158
 металлокерамические 158
 молибденовый 227
 мультидисперсные 29
 нанесенные 56, 78, 79, 88
 на носителях 55, 120 *сл. См. также* Катализаторы нанесенные
 низкотемпературный 140, 141, 153
 никелевый 13, 14, 60, 88, 136, 158, 164
 никель Реня 164
 окисления оксида серы (SO₂) 204, 237—240
 оксид ванадия 58, 59
 оксид железа 14, 86
 оксидованадиевый 85
 оксидножелезный 25, 96
 оксидные 147, 152—154, 158, 218
 оксид хрома 14
 органические 174, 175
 осажденные 95—105
 очистки
 газов и воздуха 10, 11, 14, 146—149
 нефтепродуктов 11, 12
 от азотистых соединений 12
 палладиевый 88, 147
 плавленные 158—163, 211, 213, 214
 платина 8, 9, 23, 27, 58, 88
 платиновый 25, 36, 39, 88, 147, 158, 159, 227
 полидисперсные 29
 полифункциональные 14
 природные 166—169
 редкоземельный 109
 серебряные 27, 89, 93, 144, 145, 158
 серная кислота 8
 сернокислотные 67
 с заданными свойствами 57, 58
 синтеза аммиака 160—163, 211
 скелетные 163—166

Катализаторы
 смешанные 55
 стереоспецифические 14
 термостойкий 39
 трубчатые 228
 угли 60. *См. также* Активный уголь
 цеолитные 169. *См. также* Цеолиты
 цеолитсодержащий 105, 109
 цинк-алюмомедные 152
 цинкацетатный 179
 цинк-хром-медные 152, 192
 цинк-хромовые 14, 152
Каталитическая (не) реакция (н). *См. также* Производство катализаторов;
 алкилирования 13, 105, 169, 175
 гидратации 12, 26
 гидрирования 11, 12, 163, 169
 — ароматических углеводородов 12
 — жиров 158, 163
 — коричной кислоты 88
 гидрокрекинга 13, 169
 гидролиза 12
 дегидратации 175
 — спиртов 8, 12
 дегидрирования 8, 12, 169
 — нафтен 13
 дегидроциклизации парафиновых углеводородов 13
 диспропорционирования 13
 изомеризации 13, 105, 110, 169
 кислотно-основные 12, 13, 105, 174
 конверсии:
 метана с водяным паром 13, 29
 оксида углерода 29, 96
 крекинга 13, 17, 110, 169
 на бифункциональных катализаторах 13
 образования этилового эфира из спирта 8
 окисления 10, 11, 169
 — аммиака 27, 39, 158—160
 — водорода 8
 — диоксида серы (SO₂) 8, 9, 23, 29, 39, 55, 58, 79, 86, 90, 138—144, 155
 — изопропилового спирта 27
 — метанола 27, 55, 144, 158
 — нафталина 29, 59, 85
 — оксида углерода 8
 — спирта в уксусную кислоту 8
 — толуола 59
 — углеводородов 8, 93
 — этилена 93
 окислительно-восстановительные 10—12
 осахаривания крахмала 8
 платформинга 145

Каталитическая (не) реакция (и) ¹⁵
 полимеризации 12, 105, 110, 175
 разложения пероксида водорода 8
 риформинга 13, 14, 145
 сжигания топлива 15
 синтеза аммиака 23, 29, 54, 158,
 160—163, 211
 этерификации 175
 Кизельгур 128, 166
 Коагель 76
 Коагуляция в капле 94, 105
 Конвейерная пропиточная машина 181
 Конвективная сушка 103
 Контактная сушка 103
 Контактные аппараты. *См. также*
 Реакторы
 с кипящим слоем 16, 40, 43, 104
 с неподвижным слоем 40, 44
 Контактные яды 9, 33, 85, 169
 Конусные дробилки 213
 Корпускулярные структуры 60
 Корунд 134—136
 Коэффициент перемешивания 21
 Коэффициенты диффузии 21, 27—29,
 33, 34, 70, 124
 Ксерогели 60, 76
 Кумулятивное отравление 90
 Ленточные сушилки 104, 193, 199—200
 Лопастные смесители 220—222
 Магнитная обработка катализатора 92
 Мельницы 215—219
 Металлокерамика 128
 Мешалки 177, 178
 Микропористые материалы 60
 Микроструктура катализатора 83
 Модель (и):
 Ленгмюра — Хиншельвуда 22, 23,
 26
 Ридила 22, 23, 25
 структуры 64
 Модификатор (ы) 79, 81, 83
 Модуль Тиле 63, 70
 Молотковые дробилки 213, 214
 Монодисперсные структуры 64, 65,
 73, 75
 Мультидисперсная структура 66 сл.
 Накапливающееся отравление 90
 Необратимое отравление 89
 Носитель (и) 55, 77, 78, 88, 95, 120,
 128—136
 Нутч-фильтры 186—188
 Обратимое отравление 89
 Оксид (ы) алюминия 55, 93, 134—136

Оксиды магния 136
 Осадитель 101
 Осаждение из гомогенного раствора 101
 — с задержкой гидролиза 101
 Осажденные катализаторы *см.* Про-
 изводство катализаторов осажден-
 ных
 Отравление катализатора 9, 17, 33,
 84—90. *См. также* Инактивация
 катализатора
 Отстойники-сгустители 182, 183
 Пемза 128, 144
 Печь (и):
 барабанные 207, 208
 высокочастотные 164
 индукционная 211
 муфельные 105
 прокалочные 104, 206, 207, 211
 с кипящими слоями 209—211
 с конвективно-радиационным на-
 гретом 210
 с радиационным нагревом 210
 топливная 208
 туннельные 205—207
 шахтные 204, 205
 электрические 206, 208
 Пластинчатая структура 60
 Платформинг 145
 Подбор катализаторов 57, 59
 Порозность 102
 Поромер 251—254
 Портландцемент 136
 Поршневые машины 228
 Прессы для формовки цилиндрических
 гранул 225—228
 Прибор МП-2С 256
 Производительность катализатора 50
 Производство катализаторов:
 ГИАП 136—138
 из бентонитовых глин 167—169
 ИК 138, 139
 конверсии оксида углерода 117—
 120
 конверсии углеводородов с водя-
 ным паром 136—138
 крекинга 105—116, 168
 КС 141—144
 микросферического 110—116
 на носителях 120—149
 низкотемпературного ванадиевого
 (СВС) 140, 141
 никелевых 164
 НК-2 147, 148
 НТК-4 119, 120
 окисления аммиака 159, 160
 органических 174, 175
 осажденных 95—105
 очистки газов 146—149

Производство катализаторов:
 паровой конверсии углеводород-
 ных газов (ГИАП-16) 156—158
 плавленных 158—163
 платформинга 146
 риформинга 145, 146
 СА-1 161—163
 серебряного 144, 145
 синтеза аммиака 160—163
 синтеза метанола 152—154
 скелетных 163—166
 СКТ-2 148, 149
 СТК-1 117—119
 сульфованадат-диатомитового
 (СВД) 155, 156
 Цеокар-2 105—110
 цеолитных 169—174
 Прокаливание катализатора 104, 203 сл.
 Прокалочная колонна 116
 Прокалочные печи 104, 203, 204, 206,
 207, 210, 211
 Промотор (ы) 54, 136, 160
 Пропитка носителя, методы 121—128
 Пропиточные аппараты 121, 179—82
 Противоточные смесители 98
 Протонный катализ 26
 Прочность катализаторов 53, 94, 95,
 232, 255—258
 Работоспособность фильтров 186
 Радиационные сушилки 203
 Рамные фильтр-прессы 189
 Распылительные сушилки 94, 103, 104,
 115, 193—195
 Реакторы. *См. также* Контактные
 аппараты
 барботажные 50
 вытеснения 43, 46
 для жидкофазных процессов 176—
 182
 многослойные 41, 45
 однослойные 41, 45, 46, 48
 периодического действия 42, 43
 проточные 43
 с взвешенным слоем 104. *См. так-
 же* Реакторы с кипящим слоем
 с движущимся катализатором 17,
 42
 с кипящим слоем 17, 42, 44, 46
 смешения 43, 44, 46
 с неподвижными слоями 44, 45.
См. также Реакторы с фильтру-
 ющими слоями
 с перемешиванием 98
 с перемешивающими устройства-
 ми 176—178
 с фильтрующими слоями 17, 40,
 41, 44
 трубчатые 41, 45, 47

Регенерация катализатора 18, 91, 92,
 160
 Роторная машина с прессующим роли-
 ком 230, 231
 Связующие материалы 94, 105
 Селективное отравление 89
 Селективность катализатора *см.* Изби-
 рательность катализатора
 Силикагель 55, 77, 78, 83, 95, 96, 131—
 134, 193
 Синтетические носители 55
 Слоистая структура 60
 Смесительные бегуны 222
 Смесители:
 лопастные 220—222
 противоточные 98
 с реверсивным шнеком 222
 Смешанные структуры 60
 Спекание 91
 Срок службы катализатора 51
 Степень мультидисперсности 67
 Струйные мельницы 217—219
 Структурные промоторы 54
 Сушилки 192—195, 199—203
 — с кипящим слоем 193, 195—198
 Сушка 103, 104
 Сушильная колонна 115
 Сушильно-формовочная машина
 СФМК-100 227
 Сырье для производства катализато-
 ров 93
 Таблетирование 94, 105
 Таблеточные машины 94, 228—232
 Тарельчатый гранулятор 94, 105, 152,
 224
 Твердые катализаторы 8, 10—13
 Текстурные промоторы 54, 55
 Температура зажигания 39, 51
 Температурный коэффициент 33, 34
 Теплопроводность зерен 52
 Трубчатые сушилки 193, 202
 Туннельные печи 205—207
 — сушилки 104, 193, 202
 Ультразвуковая техника 181, 182
 Уплотнитель 232, 233
 Упрочнители 95
 Фильтрационно-репульсионная про-
 мывка 102
 Фильтровальные перегородки 186—188
 Фильтр-прессы 186, 187, 189, 190
 Фильтруемость суспензии 184—187
 Фильтры 184—190

Форконттакт 86, 90	Шарикоделательная машина 224
Формовка 94, 105, 108, 110, 147, 152, 223—233	Шаровые мельницы 215, 216
Формовочные машины 224	Шахтные печи 204, 205
Форсунки 194, 195	— реакторы 104
	— сушилки 193, 200, 201
	Шнековый пресс-формователь 226
Химические промоторы 54	
Химическое отравление 86	Щековые дробилки 94, 213
Цеокар-2 83, 105—110	Экстензометр ИПГ-1 256
Цеолитсодержащие материалы 78, 83.	Экструзия 94, 152
См. также Катализаторы цеолитсодержащие	Электрическая барабанная печь 208
Цеолиты 60, 78, 169—174. См. также Катализаторы цеолитные	— сушка 103
Цилиндроканальная структура 76	— туннельная печь 206
Шамот 136	Яды 160. См. также Контактные яды
	Якорный эффект 89

Производственное издание

Мухленов Иван Петрович
Добкина Елена Исааковна
Дерюжкина Валентина Ивановна
Сороко Валерий Евгеньевич

ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Редактор Л. Ф. Травина
Техн. редактор Л. Ю. Коровенко
Корректор Л. С. Александрова

ИБ № 2072

Сдано в набор 25.04.88. Подписано в печать 24.10.88. М-45652.
Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая
печать. Усл. печ. л. 17,0. Усл. кр.-отт. 17,0.
Уч. изд.-л. 18,10. Тираж 5000 экз. Зак. 450. Цена 1 р. 40 к.

Ордена Почета издательство «Химия». Ленинградское отделение.
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
193144, г. Ленинград, ул. Монсеенко, 10.

Отпечатано с набора в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудового Красного
Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
190000, Ленинград, Прачечный переулок, 6.