

Учреждение образования  
«БЕЛОРУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**А. С. Ещенко**

# **ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорбЕНТОВ**



**Тексты лекций  
для студентов специальности 1–48 01 01  
«Химическая технология  
неорганических веществ, материалов и изделий»  
специализации 1–48 01 01 01  
«Технология минеральных удобрений, солей и щелочей»**

Минск 2015

УДК 66.01.097.3+661.183(075.8)

ББК 35.20/46я73

Е97

Рассмотрены и рекомендованы редакционно-издательским советом  
Белорусского государственного технологического университета

**Рецензенты:**

кандидат химических наук, заведующий лабораторией  
адсорбентов и адсорбционных процессов ИОНХ НАН Беларуси

*А. И. Иванец;*

кандидат технических наук, доцент кафедры химии БНТУ

*А. А. Меженцев*

**Ещенко, Л. С.**

Е97      Технология катализаторов и адсорбентов : тексты лекций для  
студентов специальности 1–48 01 01 «Химическая технология  
неорганических веществ, материалов и изделий» специализации  
1–48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и ще-  
лочей» / Л. С. Ещенко. – Минск : БГТУ, 2015. – 167 с.

Тексты лекций включают материал, содержащий теоретические основы адсорбции и катализа, важнейшие сведения о составе, свойствах, способах получения промышленных адсорбентов и катализаторов. Значительное внимание уделено микро- и макрокинетике гетерогенно-каталитических процессов, влиянию пористой структуры катализаторов на их активность и интенсивность работы, роли макрокинетических факторов в создании катализаторов с оптимальной структурой. Приведены методы грануляции катализаторных масс, используемых в промышленности, а также технологические схемы, характерные для производства катализаторов и адсорбентов различного типа и включающие типовые стадии, а также их аппаратное оформление.

УДК 66.01.097.3+661.183(075.8)

ББК 35.20/46я73

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2015

© Ещенко Л. С., 2015

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A, B, \dots R$  – исходные вещества и продукты реакции;  
 $a$  – химическое количество газа, адсорбированного 1 г адсорбата;  
 $a_r$  – предельная равновесная величина адсорбции;  
 $A$  – активность катализатора;  
 $A_S$  – удельная активность катализатора,  $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ ;  
 $b$  – адсорбционный коэффициент;  
 $C$  – концентрация  
 $d_3$  – средний диаметр зерна, нм;  
 $E$  – энергия активации реакции;  
 $E_K$  – энергия активации каталитической реакции;  
 $G$  – энергия Гиббса;  
 $I'$  – диффузионный поток,  $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  
 $k$  – константа скорости реакции;  
 $K_p$  – константа равновесия реакции;  
 $m$  – масса;  
 $M$  – молярная масса;  
 $n$  – число контактов (координационное число) каждой частицы с соседними;  
 $Nu$  – диффузионный критерий Нуссельта;  
 $P$  – общее давление;  
 $P_S$  – давление насыщенных паров адсорбата при данной температуре;  
 $Pr$  – критерий Прандтля;  
 $Q$  – теплота адсорбции;  
 $Q_L$  – теплота конденсации;  
 $Q_{\text{адс А}}$  – теплота адсорбции вещества А;  
 $Q_{\text{дес В}}$  – теплота десорбции вещества В;  
 $r_{\text{п}}$  – радиус пор, нм;  
 $r_{\text{эф}}$  – эффективный (средний) радиус пор, нм;  
 $R$  – радиус сферического зерна катализатора;  
 $Re$  – критерий Рейнольдса;  
 $S_k$  – поверхность активного компонента на носителе;  
 $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  
 $T$  – температура, К;  
 $v$  – скорость гетерогенно-каталитического процесса;  
 $v_k$  – скорость каталитической реакции,  $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ;

$v_{\Pi}$  – линейная скорость потока;  
 $v_{x.p}$  – скорость химической реакции;  
 $V_{ML}$  – молярный объем адсорбата в жидком состоянии;  
 $V^+$  – молярный объем адсорбата;  
 $V_{\Sigma}$  – суммарный объем пор;  
 $w$  – объемная скорость газа,  $\text{м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$ ;  
 $W$  – влагосодержание;  
 $W_0$  – предельный объем сорбционного пространства;  
 $x$  – степень превращения;  
 $D_K$  – коэффициент диффузии Кнудсена;  
 $D_M$  – коэффициент молекулярной диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  
 $D_{\text{Э}}$  – эффективный коэффициент диффузии;  
 $I$  – интенсивность катализатора  
 $\Pi$  – парахора испытуемого вещества;  
 $\Pi_0$  – парахора стандартного вещества;  
 $\beta$  – коэффициент массоотдачи (константа скорости диффузии);  
 $\alpha$  – избирательность (селективность) катализатора;  
 $\varepsilon$  – пористость;  
 $\eta$  – степень использования внутренней поверхности;  
 $\theta$  – степень заполнения поверхности, доля занятой поверхности;  
 $\theta_0$  – доля свободной поверхности;  
 $\lambda$  – длина свободного пробега молекул;  
 $\nu$  – стехиометрический коэффициент;  
 $\rho$  – плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  
 $\rho_k$  – кажущаяся плотность катализатора;  
 $\rho_n$  – насыпная плотность катализатора;  
 $\sigma$  – поверхностное натяжение адсорбата;  
 $\tau$  – продолжительность, мин, ч;  
 $\phi$  – доля объема системы, занимаемая катализатором и недоступная для реагирующих веществ;  
 $\chi$  – коэффициент ускорения реакции в присутствии катализатора;  
 $\psi$  – модуль Тиле.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	7
Лекция № 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ. ТИПЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	8
Лекция № 2. ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	18
Лекция № 3. СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРОВ (КОНТАКТНЫХ МАСС). ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ.....	34
Лекция № 4. АДСОРБЦИЯ И АДСОРБЕНТЫ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЦИОННОЙ ТЕХНИКИ.....	48
Лекция № 5. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ .....	65
Лекция № 6. СТАДИИ И ОБЛАСТИ ПРОТЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА. МИКРОКИНЕТИКА В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ .....	74
Лекция № 7. МАКРОКИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ВНЕШНЕДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА В ПОРИСТОМ ТВЕРДОМ ТЕЛЕ. ВНУТРИДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА В ПОРИСТОМ ТВЕРДОМ ТЕЛЕ.....	83
Лекция № 8. ОСОБЕННОСТИ ВНУТРИДИФФУЗИОННОГО РЕЖИМА. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА.....	89
Лекция № 9. РОЛЬ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ СОЗДАНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....	93
Лекция № 10. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ (КОНТАКТНЫХ МАСС). ПОЛУЧЕНИЕ КОНТАКТНЫХ МАСС МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ.....	100

Лекция № 11. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ НА НОСИТЕЛЯХ. СУШКА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	108
Лекция № 12. ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕХАНИЧЕСКИМ СМЕШЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ .....	115
Лекции № 13, 14. ГРАНУЛЯЦИЯ КАТАЛИЗАТОРНЫХ МАСС. ГАЗОФАЗНАЯ ФОРМОВКА. ЖИДКОСТНАЯ ФОРМОВКА. ЭКСТРУЗИЯ. ФОРМОВАНИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАСС. ОКАТЫВАНИЕ. ТАБЛЕТИРОВАНИЕ .....	122
Лекции № 15–17. ПРИМЕРЫ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ (КОНТАКТНЫХ МАСС) И АДСОРБЕНТОВ. КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ. КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА. КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА АММИАКА. КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ SO <sub>2</sub> . СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА НОСИТЕЛЕЙ И АДСОРБЕНТОВ .....	137
ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	167

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Адсорбция и катализ – важнейшие типовые процессы химической технологии. Адсорбционные методы применяют для различных технологических целей – разделения парогазовых смесей на компоненты с выделением фракций, осушки газов и санитарной очистки газовых выбросов, защиты атмосферы от токсичных газообразных веществ, очистки газов и жидкостей, а также в сельском хозяйстве, медицине, быту и во многих других сферах человеческой деятельности. В области адсорбционных технологий за последние годы достигнуты значительные успехи, благодаря которым адсорбционная техника получает широкое распространение.

Катализ – одно из наиболее мощных и разносторонних средств воздействия на химические процессы, позволяющее в широких пределах изменять их скорость и направлять реакции в сторону образования целевых продуктов. Каталитические процессы начали применяться свыше ста лет тому назад. Первым сознательным применением катализа в промышленности было создание производства хлора путем каталитического окисления хлористого водорода на хлорной меди. В настоящее время около 90% химических производств имеют в своем составе каталитические процессы. Мировое производство катализаторов превышает 0,5 млн. т/г.; на современных катализаторных фабриках выпускается порядка 250 различных их типов, каждый из которых включает ряд разновидностей.

К адсорбентам и катализаторам, используемым в промышленных процессах, предъявляется ряд требований: высокие сорбционная емкость, активность, селективность, термостабильность и механическая прочность, регулируемые пористая структура и фазовый состав, простота и эффективность их технологии.

В текстах лекций «Технология катализаторов и адсорбентов» представлен многоплановый материал по адсорбции, катализу, структурно-адсорбционным и эксплуатационным свойствам адсорбентов и катализаторов, микро- и макрокинетике гетерогенно-каталитических процессов, научным основам получения различных типов катализаторов, носителей, адсорбентов и их технологии. Материал текстов лекций расположен в определенной последовательности и содержит как теоретические вопросы адсорбции и катализа, необходимые для понимания их сущности, так и технологические.

## Лекция № 1



### ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ. ТИПЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Катализом** называется изменение скорости химических реакций или возбуждение их при воздействии веществ-катализаторов, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но не входят в состав продуктов и восстанавливают свой химический состав с окончанием акта катализа. Катализ можно определить как изменение числа и характера элементарных стадий, из которых складывается химический процесс, под действием катализатора. Все каталитические реакции – самопроизвольные процессы, т. е. протекают в направлении убыли энергии Гиббса системы.

Катализатор может изменить скорость только термодинамически возможных реакций, что связано с соответствующим изменением константы скорости обратимой реакции, поэтому при действии катализатора термодинамическое равновесие не нарушается. Константа скорости прямой или обратной реакции в присутствии катализатора изменяется в одинаковое число раз. Действие каждого катализатора специфично: он изменяет скорость только одной реакции или группы определенных реакций.

Катализатор не находится в стехиометрических отношениях с продуктами и регенерируется после каждого цикла превращения реагентов в продукты. Различают положительный и отрицательный катализ в зависимости от того, ускоряет катализатор реакцию или замедляет ее. Как правило, термин «**катализ**» относят к ускорению реакции; вещества, замедляющие реакцию, называют **ингибиторами**. Каталитическое действие на реакцию могут оказывать образующиеся в ходе реакции промежуточные вещества или продукты, т. е. может иметь место **автокатализ**. Для катализа характерно, что небольшая масса катализатора ускоряет превращение больших масс реагирующих веществ. Так, 1 мас. ч. Pt-катализатора вызывает превращение  $10^4$  мас. ч.  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  или  $10^6$  мас. ч.  $\text{NH}_3$  в  $\text{NO}$ . Ускоряющее действие растворителя на реакцию в растворах обычно не относят к катализу на том основании, что количество растворителя, как правило, значительно превышает количество растворенных реагирующих веществ. Известны, однако, случаи ускорения реакций в присутствии очень малых добавок



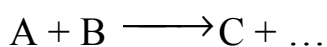
растворителя, например воды. Неизменность химического состава и структуры катализатора по окончании процесса вряд ли может служить обязательным признаком катализа. Известно, что химический состав выгруженного из реактора катализатора существенно иной, чем у загруженного; на состав и структуру катализатора влияет состав реакционной смеси. Неизменность химического состава и структуры катализатора имеет смысл рассматривать по отношению к той из элементарных стадий сложной каталитической реакции, в которой непосредственно участвует катализатор, однако для этого необходимо надежно установить механизм реакции, что не всегда возможно.

Термин «катализ» введен И. Берцелиусом в 1835 г. При *гомогенном* катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе в молекулярно-дисперсном состоянии. При *гетерогенном* катализе катализатор образует самостоятельную фазу, отделенную границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества. Выделяют также *гетерогенно-гомогенный* катализ, при котором реакция начинается на поверхности твердого катализатора, а затем продолжается в объеме. *Межфазным* принято называть катализ на границе двух несмешивающихся жидкостей; при этом роль катализатора состоит в переносе реагентов между фазами. Промежуточное положение между гомогенным и гетерогенным катализом занимает *микроретерогенный* катализ коллоидными частицами в жидкой фазе. Ускорение реакций в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ называют *мицеллярным* катализом. Исключительную роль в процессах, протекающих в живых организмах, играет *ферментативный* катализ, обусловленный действием ферментов.

В соответствии с представлениями теории активированного комплекса (теория переходного состояния) только те молекулы исходных веществ могут превратиться в продукты реакции, которые образуют в процессе взаимодействия активированный комплекс, способный преодолевать потенциальный барьер между исходным и конечным состоянием. Скорость химической реакции равна скорости перехода активированного комплекса через потенциальный барьер; последняя же пропорциональна концентрации активированного комплекса. Каталитические процессы так же, как и некаталитические, идут через образование активированного комплекса. Ускорение процесса при участии катализатора в большинстве случаев происходит за счет меньшей энергии активации образования активированного комплекса с катализатором по сравнению с энергией активации образования активированного комплекса без катализатора.

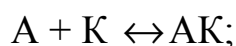
Энергия активации  $E$  каталитической реакции значительно меньше, чем для той же реакции в отсутствие катализатора. Например, для некаталитического разложения  $\text{NH}_3$  на  $\text{N}_2 + \text{H}_2$   $E$  составляет  $\sim 320$  кДж/моль, для того же разложения в присутствии платинового катализатора значение  $E$  снижается до 150 кДж/моль. Благодаря снижению  $E$  обеспечивается ускорение каталитической реакции по сравнению с некаталитическими. Снижение  $E$  объясняется тем, что при катализе реакция протекает по новому механизму, складывающемуся из элементарных реакций с меньшими энергиями активации, чем некаталитическая реакция.

В присутствии катализатора  $K$  бимолекулярная гомогенная реакция

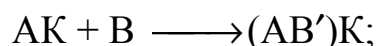


протекает по следующей схеме:

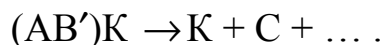
1) образование промежуточного соединения  $AK$



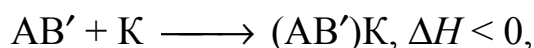
2) образование активированного комплекса



3) образование конечных продуктов и регенерация катализатора



Если переход от активированного комплекса в отсутствие катализатора к активированному комплексу, возникающему в ходе каталитического процесса, является экзотермическим, т. е.



то энергия активации каталитического процесса будет на  $\Delta E$  меньше энергии активации процесса, протекающего в отсутствие катализатора. При условии, что порядки предэкспоненциальных множителей близки, коэффициент ускорения реакции в присутствии катализатора определяется выражением

$$\beta = \frac{v_k}{v_n} = \exp \frac{E_n - E_k}{RT} = \exp \frac{\Delta E}{RT}, \quad (1)$$

где  $v_k$ ,  $E_k$  – скорость и энергия активации каталитической реакции;  $v_n$ ,  $E_n$  – скорость и энергия активации некаталитической реакции.

Вследствие экспоненциального характера зависимости (1), уже небольшое уменьшение энергии активации приводит к резкому ускорению реакции, и притом тем большему, чем ниже температура (табл. 1).

Несколько типичных примеров, представленных в табл. 2, показывают, насколько широки пределы изменения скорости реакции вследствие снижения энергии активации.

Таблица 1

**Зависимость коэффициента ускорения от температуры**

$\Delta E$ , кДж/моль	Коэффициент ускорения $\beta$ при температуре $T$ , К		
	300	500	1000
1	$1,5 \cdot 10^0$	$1,3 \cdot 10^0$	$1,1 \cdot 10^0$
10	$5,5 \cdot 10^1$	$1,1 \cdot 10^1$	$3,3 \cdot 10^0$
50	$9,6 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^2$
250	$8,0 \cdot 10^{34}$	$8,0 \cdot 10^{20}$	$2,5 \cdot 10^{10}$

Следует отметить, что образование активированного комплекса на поверхности катализатора из комплекса, возникающего в ходе реакции в отсутствие катализатора, должно протекать с выделением тепла. В противном случае будет иметь место отрицательный катализ.

Таблица 2

**Значения коэффициента ускорения для различных типов реакции**

Реакция	Катализатор	Температура $T$ , К	Энергия активации, кДж/моль			Коэффициент ускорения $\beta$
			$E_n$	$E_k$	$\Delta E$	
$2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	железо	800	327	167,0	180,0	$3,0 \cdot 10^{10}$
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$	платина	750	251	63,0	188,0	$1,3 \cdot 10^{13}$
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	850	251	96,0	155,0	$3,3 \cdot 10^9$
$2\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	платина	300	73	48,0	25,0	$2,2 \cdot 10^4$
$2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$	цеолит Н-модер- нит	350	0	-4,5	4,5	$4,0 \cdot 10^2$

Одностадийные процессы катализа (их называют также ассоциативными или слитными) протекают по схеме



В этом случае катализатор не образует устойчивых промежуточных соединений с реагентами, но входит в активированный комплекс  $AK'$ . Реакция происходит с преодолением одного потенциального барьера, разделяющего начальное и конечное состояния системы, как

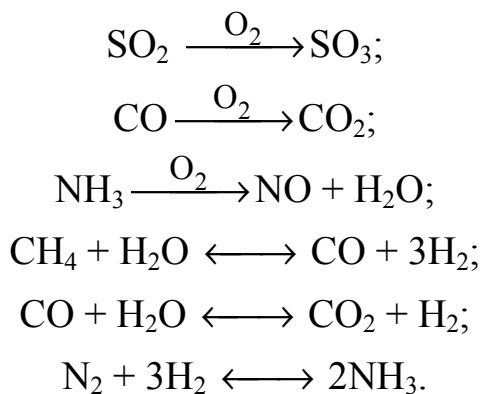
и некаталитическая реакция, но с пониженным значением энергии активации. Большая скорость каталитической реакции может быть обусловлена не только снижением энергии активации вследствие протекания реакции по новому механизму, но и осуществлением под действием катализатора цепного механизма реакции. Например, каталитическое действие паров воды на газофазное окисление СО объясняется образованием реакционных цепей с участием активных частиц Н и ОН. В гетерогенно-гомогенном катализе на поверхности образуются активные частицы (например, свободные радикалы  $\text{HO}_2$  и  $\text{RO}_2$  при окислении углеводородов  $\text{RH}$ ), которые затем вылетают в газовую фазу и продолжают там цепь.

Важнейшей особенностью каталитических процессов является их цикличность: вступив в промежуточное взаимодействие с реагентами, катализатор в дальнейшем саморегенерируется в химически неизменном виде. Это позволяет ему принимать участие в многократных последовательных реакционных циклах. Поэтому количество реагентов, подвергающихся каталитическому превращению, не связано каким-либо стехиометрическим соотношением с количеством катализатора. Восстановление химического состава катализатора не означает, что с его помощью может быть превращено неограниченное количество реагентов. В ходе эксплуатации катализатора под влиянием различных побочных процессов происходит постепенное изменение его состава, а зачастую и структуры катализатора, что приводит к изменению свойств (старению катализатора).

По типам реакций катализ делится на *окислительно-восстановительный* и *кисотно-основной*. В реакциях, протекающих по окислительно-восстановительному механизму, промежуточное взаимодействие с катализатором сопровождается гомолитическим разрывом двух электронных связей в реагирующих веществах и образованием связей с катализатором по месту неспаренных электронов последнего. Типичными катализаторами окислительно-восстановительного воздействия являются металлы, оксиды металлов переменной валентности, простые оксиды ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), шпинели ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ), сульфиды ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) и др. Высокая каталитическая активность этих веществ объясняется тем, что атомы переходных металлов могут существовать в различных степенях окисления, изменение которых не требует больших энергетических затрат. В результате перенос электрона от реагента к катализатору осуществляется легче, чем в отсутствие катализатора от восстановителя к окислителю. При одноэлектронном переходе образуются свободные радикалы, далее участвующие в реакции. Например,

при переходе одного электрона от активного центра молибденового катализатора к кислороду образуется ион-радикал  $O_2^-$ , участвующий далее в каталитическом окислении ( $Mo^{5+} + O_2 = Mo^{6+} + O_2^-$ ;  $O_2^- + C_nH_m = \text{продукт}$ ). Существует окислительно-восстановительный катализ с многоэлектронным механизмом, при котором не образуются свободные радикалы в качестве промежуточных частиц. Многоэлектронные переходы между катализатором и реагирующими молекулами возможны, если в активный центр катализатора входит несколько атомов переходного металла. Например, в разложении  $H_2O_2$  активны комплексные соединения, содержащие два иона  $Fe^{3+}$ ; в восстановлении молекулярного азота до  $N_2H_4$  – комплексные соединения, содержащие два или более ионов  $V^{2+}$ .

К окислительно-восстановительным реакциям относятся, например, следующие:



Кислотно-основные каталитические реакции протекают в результате промежуточного протолитического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором или взаимодействия с участием неподеленной пары электронов (гетеролитический катализ). Гетеролитические реакции протекают с таким разрывом ковалентной связи, при котором, в отличие от гомолитических реакций, электронная пара, осуществляющая связь, целиком или частично остается у одного из атомов или группы атомов. Каталитическая активность в этом случае зависит от легкости передачи протона реагенту (кислотный катализ) или отрыва протона от реагента (основной катализ) в первом акте катализа. По кислотно-основному механизму протекают каталитические реакции гидролиза, гидратации и дегидратации, полимеризации, поликонденсации, изомеризации и др. Активными катализаторами этих процессов являются соединения бора, фтора, алюминия, кремния, серы, фосфора и других элементов, обладающих кислотными свойствами, или соединения элементов первой и второй групп Периодической системы, обладающих основными свойствами. Среди этих веществ –

протонные ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HF}$ ) и апротонные ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) кислоты, аморфные и кристаллические алюмосиликаты,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , фосфаты, сульфаты. Активными центрами в них являются протонный центр  $\text{H}^+$  (центр Бренстеда) или акцептор электронной пары, например, атом  $\text{Al}$  (центр Льюиса). Реже применяются катализаторы основного характера (растворенные основания, твердые  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и др.). В случае так называемых полифункциональных катализаторов отдельные этапы сложных каталитических процессов – окислительно-восстановительные и кислотно-основные – протекают на разных составных частях многокомпонентной многофазной системы.

Рассмотренное выше деление каталитических процессов по механизму каталитической реакции на окислительно-восстановительные и кислотно-основные обычно дополняется делением по механизму процесса в целом.

С точки зрения фазового состояния участников реакции каталитические процессы подразделяются на два основных типа: *гомогенные* (если исходные и конечные продукты, а также сам катализатор находятся в одной фазе) и *гетерогенные* (если участники реакции и катализатор находятся в разных фазах). Иногда гетерогенные каталитические процессы называются контактными, а твердые катализаторы – контактами. Наиболее часто встречаются контактные процессы, в которых реагенты находятся в газообразном состоянии, а катализатор – в твердой фазе, например, в процессах синтеза аммиака, получения водорода конверсией метана, окисления аммиака и др.

При гомогенном катализе, как и при гетерогенном, катализатор в реакции не расходуется, однако является ее необходимым участником – без катализатора реакция протекает гораздо медленнее или не идет вовсе. Во всех типах гомогенного катализа катализатор, как правило, обеспечивает новый химический механизм процесса. Каталитические реакции происходят в несколько стадий, в одной из которых частица катализатора входит в каталитический цикл, а в другой выделяется в свободном состоянии, чтобы вновь участвовать в реакции. В этом смысле гомогенно-каталитические реакции подобны цепным; их принципиальное отличие заключается в том, что в цепных реакциях скорость образования продукта больше скорости образования активного центра (скорости инициирования цепи) в  $\nu$  раз ( $\nu$  – длина цепи), тогда как в каталитических процессах скорость образования активного центра катализатора больше скорости образования продукта или этот активный центр присутствует в системе изначально.



Примером гомогенных каталитических реакций являются этерификация и омыление сложных эфиров, катализируемые кислотами, разложение перекиси водорода под действием ионов в растворе, полимеризация олефинов в жидкой фазе под действием серной кислоты и т. д. Гомогенный катализ используют для промышленного получения спиртов – гидратацией олефинов в присутствии кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), нитробензола и других нитросоединений – нитрованием ароматических соединений в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , уксусной кислоты – карбонилированием метанола в присутствии комплексов Rh, терефталевой кислоты – окислением *n*-ксилола в присутствии солей кобальта, альдегидов – гидроформилированием олефинов в присутствии карбонил кобальта, лекарств – энантиоселективным гидрированием аминокислоты в присутствии комплекса Rh. Многие реакции с участием металлокомплексных соединений по высокой активности и селективности приближаются к реакциям ферментативного катализа. Использование принципов действия ферментов позволяет разрабатывать принципиально новые гомогенно-каталитические процессы.

Очень широко распространены гомогенные каталитические реакции в природе. Синтез белков и обмен веществ в биологических объектах совершаются в присутствии биокатализаторов, получивших название ферментов или энзимов. В этом случае катализатор может находиться в высокодисперсном состоянии или представлять собой высокомолекулярное соединение, что обуславливает протекание микрогетерогенного катализа, занимающего промежуточное положение между двумя основными типами катализа. Каталитическое инициирование гомогенных цепных реакций получило название гетерогенно-гомогенного катализа, при котором попавшие в реакционный объем активные частицы (атомы или радикалы) способны в некоторых случаях стать инициаторами цепного процесса.

Можно считать установленным гетерогенно-гомогенный характер окисления водорода, аммиака, углеводородов на платине. Гетерогенно-гомогенные каталитические процессы, очевидно, являются частным случаем гетерогенного катализа.

*Мицеллярный катализ* – ускорение химических реакций в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ). Обусловлен главным образом изменением концентрации реагирующих веществ при переходе реагентов из раствора в мицеллы; для реакций с участием диссоциирующих частиц существенны также влияние мицелл ПАВ на константу скорости и сдвиг равновесия диссоциации молекул реагентов.

Мицеллярный катализ применяют для разнообразных химических реакций: эмульсионная полимеризация, идущая с участием молекул мономера, включенного в мицеллы ПАВ; нуклеофильное замещение, например гидролиз сложных и простых эфиров, амидов; электронный перенос с участием органических и неорганических окислительно-восстановительных пар; замещение лиганда в комплексах металлов; фото- и радиационно-химические реакции и др. Важное самостоятельное направление – изучение каталитических функций ферментов, включенных в обращенные мицеллы ПАВ. Мицеллярный катализ исследуется также как модель ферментативного катализа. В этом отношении особенно перспективны так называемые функциональные мицеллы, образованные молекулами ПАВ с ковалентносвязанными каталитически активными группами.

*Ферментативный катализ (биокатализ)* – ускорение биохимических реакций при участии белковых макромолекул, называемых *ферментами* (энзимами). Ферментативный катализ – разновидность катализа, хотя термин «ферментация» известен с давних времен, когда еще не было понятия химического катализа.

Важнейшие особенности ферментативного катализа – эффективность, специфичность и чувствительность к регуляторным воздействиям. Ферменты увеличивают скорость химических превращений субстрата по сравнению с неферментативной реакцией в  $10^9$ – $10^{12}$  раз. Столь высокая эффективность обусловлена особенностями строения активного центра. Принято считать, что активный центр комплементарен переходному состоянию субстрата при превращении его в продукт. Благодаря этому стабилизируется переходное состояние и понижается активационный барьер реакции.

Ферментативный катализ – основа многих современных химических технологий, в частности крупномасштабных процессов получения глюкозы и фруктозы, антибиотиков, аминокислот, витаминов и регуляторов, а также тонкого органического синтеза. Разработаны методы, позволяющие проводить ферментативные реакции в органических растворителях. С ферментативным катализом связаны перспективы развития иммуноферментного и биolumинесцентного анализа, применения биосенсоров. Созданы методы, позволившие придать каталитическую активность антителам, обнаружена каталитическая активность у рибонуклеиновой кислоты (абзимы, рибозимы).

*Автокатализ* – ускорение реакции, обусловленное накоплением конечного или промежуточного продукта, обладающего каталитическим действием в данной реакции. В более широком смысле автокатализ –



самоускорение реакции, вызванное каким-либо изменением в системе из-за протекания химической реакции. Автокатализ наблюдается, например, при гидролизе сложных эфиров из-за накопления кислоты.

Автокаталитический характер имеют процессы образования новой фазы, протекающие на границе раздела фаз (такие, как конденсация пересыщенного пара, кристаллизация переохлажденной жидкости, топочимические реакции), поскольку по мере увеличения количества новой фазы растет поверхность раздела. Цепные разветвленные реакции могут быть внешне весьма сходны с автокаталитическими. Отличие заключается в том, что ускорение реакции при разветвлении цепей вызвано накоплением активных промежуточных веществ, а не продуктов реакции. Если начальная концентрация катализатора и скорость некаталитической реакции весьма малы, то в течение некоторого времени, называемого периодом индукции, реакция настолько медленна, что практически не обнаруживается, и лишь по истечении этого времени становится заметной.

## Лекция № 2



# ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

### ❖ Особенности гетерогенных каталитических реакций

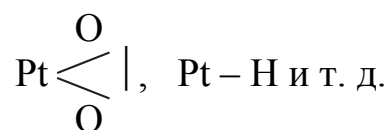
Наибольшее практическое значение имеют каталитические процессы, в которых катализатор и реагент находятся в разных фазах. Реакция протекает на границе раздела этих фаз, в частности на поверхности твердых катализаторов, при взаимодействии с которыми происходит активация молекул реагентов. Поэтому для осуществления гетерогенного катализа необходима адсорбция компонентов реакционной смеси из объемной фазы на поверхности катализатора.

Виды взаимодействия между твердым телом и адсорбированными на нем молекулами настолько же многообразны, как и реакции между веществами вообще. Именно поэтому в настоящее время нет и, очевидно, нельзя ожидать появления завершенной теории катализа. Однако исследования в этой области углубили понимание механизмов многих каталитических реакций и позволили определить критерии предварительного выбора катализатора и пути создания эффективных каталитических систем.

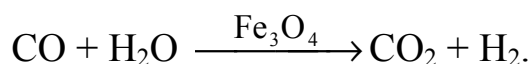
Для объяснения механизма гетерогенного катализа Д. И. Менделеев предложил теорию промежуточных соединений. Он указал, что свойства молекул на поверхности раздела фаз в энергетическом отношении отличаются от свойств молекул в объеме: процесс удерживания молекул на поверхности связан с выделением тепла, которое может идти на активирование молекул; молекулы на поверхности переходят в более реакционноспособное состояние, поэтому для химических процессов большое значение имеет контакт молекул на границе раздела фаз. Реакции на границе раздела фаз идут с большими скоростями при невысоких температурах.

Идея образования промежуточных соединений развивалась далее Сабатье и рядом других исследователей, особенно школой Н. Д. Зелинского. Согласно этой идее, катализатор образует с одним из реа-

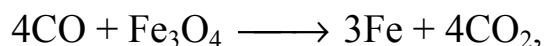
гентов промежуточное соединение, активируя данный реагент и облегчая реакцию. Типичными промежуточными соединениями являются сорбционные соединения:



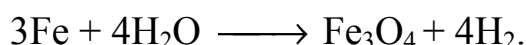
Отсюда следует и один из основных принципов гетерогенного катализа: катализатор обладает физическим или химическим сродством с одним или несколькими реагентами. Например, гидрогенизационные и дегидрогенизационные катализаторы Pt, Pd, Ni, Cu и другие легко сорбируют водород, образуя с ним промежуточные соединения; Pt и Pd легко образуют сорбционные поверхностные соединения и с кислородом. Однако важно не только сродство катализатора с реагирующим веществом, но и лабильность, неустойчивость получающегося промежуточного соединения, легко вновь распадающегося при взаимодействии со вторым реагирующим компонентом на продукты реакции и катализатор. Например, получение водорода из водяного газа на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  можно представить следующим образом:



Первой стадией процесса является восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  оксидом углерода



затем протекает реакция



Таким образом, первой стадией гетерогенно-каталитической реакции  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  является адсорбция молекул A на катализаторе с выделением теплоты адсорбции  $Q_{\text{адс A}}$ . Затем происходит поверхностная реакция, энергия активации которой равна  $E_{\text{A}}$ , и десорбция продукта реакции B.

Из энергетической схемы каталитической реакции, представленной на рис. 1, видно, что прочная адсорбция молекул на поверхности катализатора вследствие большого вклада теплоты адсорбции может увеличить энергию активации поверхностной реакции  $E_{\text{A}}$  и в предельном случае воспрепятствовать реакции.

Энергетическая схема каталитической реакции может быть усложнена, если стадию адсорбции или десорбции также требуется активировать. Соответствующие энергетические барьеры могут оказаться

близкими к энергетической активации поверхностной реакции или даже превысить ее. Тогда эти стадии одни или наряду с поверхностной реакцией будут определять скорость всего процесса.

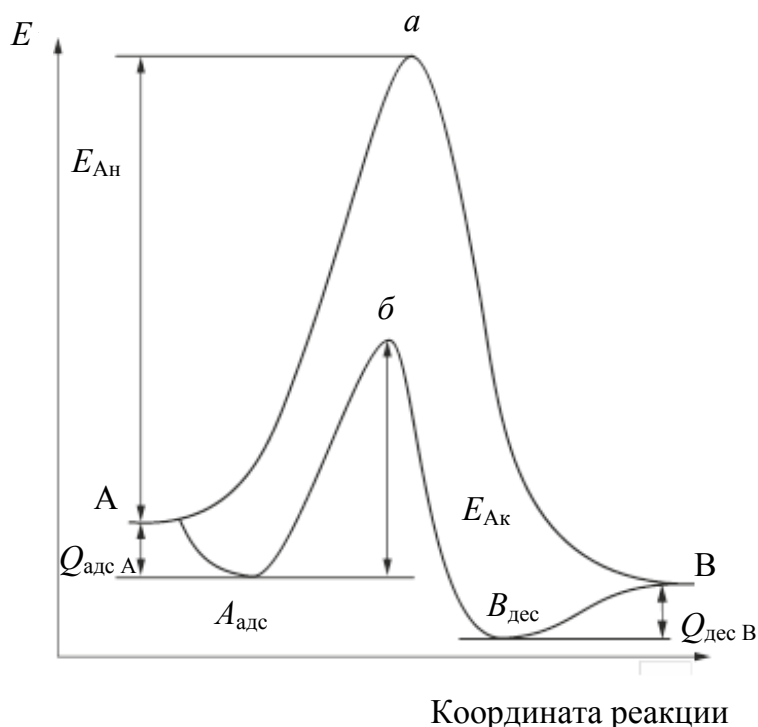


Рис. 1. Упрощенная энергетическая схема протекания экзотермической гомогенной реакции без катализатора (а) и гетерогенно-каталитической реакции (б):

$E_{Ан}$ ,  $E_{Ак}$  – энергия активации некаталитической и каталитической реакции;  
 $Q_{адс А}$  – теплота адсорбции вещества А;  $Q_{дес В}$  – теплота десорбции вещества В

В технологии гетерогенного катализа свойство катализатора ускорять реакцию обычно определяют как выход продукта в единицу времени, отнесенный к единице объема или массы катализатора. В теоретических исследованиях скорость  $\nu$  гетерогенно-каталитической реакции относят к единице поверхности катализатора и называют удельной каталитической активностью; ее размерность – моль умножить на секунду в минус первой степени и умножить на метр в минус второй степени.

### ❖ Основные типы гетерогенных катализаторов

В гетерогенном катализе, как и в других областях катализа, выделяют два типа реакций: окислительно-восстановительные, при которых роль катализатора сводится к участию в переносе неспаренных электронов, и кислотно-основные, при которых взаимодействие катализатора

с реагирующими веществами сопровождается переходом протона или электронных пар. Окислительно-восстановительный гетерогенный катализ происходит на поверхности металлов или полупроводников, т. е. веществ, способных передавать или принимать неспаренные электроны от реагирующих молекул. Кислотно-основные реакции протекают на поверхности твердых кислот или оснований, способных передавать или принимать протон от реагентов или же способных к химическому взаимодействию с реагентами без разделения пары электронов. Рассмотрим возможные механизмы этих взаимодействий.

**Катализаторы-полупроводники.** Согласно электронной теории гетерогенного катализа, каталитическая активность полупроводников связана с объемной концентрацией носителей тока (электронов и дырок). Адсорбция частицы на поверхности полупроводника приводит к образованию дополнительного (примесного) энергетического уровня в запрещенной зоне. Переход электрона или дырки на этот уровень изменяет их объемную концентрацию и свойства поверхности (например, работу выхода электрона), на которой возникают заряженные центры, участвующие в каталитическом превращении.

Наиболее важную роль в гетерогенном катализе играют полупроводники, представляющие собой соединения элементов VI группы Периодической системы (обычно оксиды или сульфиды металлов). Каталитические свойства этих веществ определяются наличием у атомов переходных металлов нескольких степеней окисления, которые в условиях катализа легко изменяются в результате переноса электрона от атома другого реагента. Например, молибден в оксидах может иметь степени окисления  $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$ , поэтому он легко окисляется и восстанавливается в условиях гетерогенного катализа, обеспечивая тем самым каталитический цикл.

**Катализаторы-металлы.** Металлы обычно значительно активнее оксидов и обладают более универсальным каталитическим действием, хотя, как правило, менее селективны. Наиболее универсальны металлы VIII группы Периодической системы, особенно Pt и Pd, катализирующие различные реакции окисления, гидрирования, дегидрирования и т. д. при низких температурах (комнатной и более низких). Каталитическая активность определяется электронной конфигурацией и симметрией  $d$ -орбиталей поверхностных атомов. В химическом взаимодействии с молекулами реагирующих на поверхности веществ участвуют только те  $d$ -орбитали, которые направлены от поверхности наружу и имеют одинаковую группу симметрии с молекулярными орбиталями реагентов. Участие  $d$ -электронов в химической связи металла

с адсорбированными молекулами подтверждено методами фотоэлектронной и УФ-спектроскопии для Pt-катализатора.

Металлы, находящиеся в конце переходных периодов, имеют в *d*-оболочке дырки (отсутствие электронов), что облегчает их участие в каталитическом превращении. Металлы, находящиеся в начале периода, обычно образуют прочную связь с молекулами реагентов. Это приводит к образованию фаз (поверхностных или объемных) оксидов, гидридов и т. п. и снижению каталитической активности металла. Так, Ni активен в реакциях гидрирования, а Cu – малоактивен. При сплавлении активных металлов VIII группы с неактивными металлами каталитическая активность уменьшается вследствие заполнения *d*-оболочки электронами.

В промышленности широко применяют мелкодисперсные металлические катализаторы, нанесенные на носители ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , алюмосиликаты, активный уголь, кизельгур и др.). Это увеличивает поверхность катализатора, уменьшает его расход, предохраняет частицы от спекания.

**Катализаторы в виде твердых кислот и оснований.** Для катализаторов кислотно-основного типа специфика твердого тела не выражена так резко, как для полупроводников и металлов. Активные центры кислотных катализаторов представляют подвижные протоны *H* (центры Бренстеда) или атомы, способные присоединять пару электронов (центры Льюиса), например атом алюминия на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Соответственно основными центрами являются акцепторы протона или доноры электронной пары, например атомы кислорода на поверхности  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и т. п. Кислотными бренстедовскими центрами простых оксидов металлов являются поверхностные гидроксильные группы, остающиеся после частичной дегидратации поверхности при нагревании, или молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , координационно связанные с поверхностью. Для металла *M*, находящегося в начале каждого периода, гидроксильные группы имеют основные свойства  $[\dots\text{OM}]^+ [\text{OH}]^-$ , для находящегося в конце периода – кислотные  $[\dots\text{OMO}]^- \text{H}^+$ . Льюисовскими кислотными центрами служат координационно-ненасыщенные ионы, например  $\text{AlO}_2^-$  на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эти центры способны взаимодействовать с реагирующей молекулой – донором пары электронов. Кислотными катализаторами являются оксиды металлов с большим отношением заряда иона к его радиусу – оксиды Mo, Zn, Ca, Pb и др. Их активность связана с положением металла в Периодической системе и возрастает в периодах при переходе к V–VII группам, а в группах – при переходе к I периоду.

**Смешанные катализаторы.** В реакциях кислотного-основного типа (крекинг, дегидратация, изомеризация и др.) высокой активностью обладают катализаторы, состоящие из нескольких веществ, – оксиды металлов с различным зарядом катиона, аморфные алюмосиликаты и цеолиты, гетерополиокислоты, сульфаты, фосфаты и др. Именно на поверхности смешанных систем легче образуются реакционноспособные заряженные частицы. Например, в алюмосиликатах ион  $Al^{3+}$  замещает  $Si^{4+}$  в кремнекислородной решетке; меньший заряд  $Al^{3+}$  по сравнению с  $Si^{4+}$  компенсируется появлением центра Бренстеда  $H^+$ . Присоединение образовавшегося  $H^+$  к реагентам приводит к возникновению заряженных реакционноспособных частиц, например карбокатионов ( $CH_3CH=CH_2 + H^+ \rightarrow C_3H_7^+$ ), участвующих далее в катализе. На основных центрах образуются отрицательно заряженные частицы, в реакциях углеводородов – карбанионы.

### ❖ Свойства гетерогенных катализаторов

**Активность** катализатора определяется изменением скорости реакции в его присутствии:

$$A = v_k - v_n(1 - \phi), \quad (2)$$

где  $v_k$  – скорость реакции в присутствии катализатора, моль/(м<sup>3</sup> · с), моль/(кг · с);  $v_n$  – скорость реакции без катализатора, моль/(м<sup>3</sup> · с), моль/(кг · с);  $\phi$  – доля объема системы, занимаемая катализатором и недоступная для реагирующих веществ.

Поскольку очень многие реакции в отсутствие катализатора не протекают вообще или протекают с малой скоростью, вторым членом в уравнении (2) можно пренебречь. Если же скорость некаталитического процесса имеет заметную величину, то в качестве меры каталитической активности удобно использовать отношение

$$\beta = \frac{v_k}{v_n(1 - \phi)}, \quad (3)$$

которое называется коэффициентом ускорения реакции на данном катализаторе. Для обратимых реакций наблюдаемая скорость каталитического превращения ( $v_k$ ) отличается от действительной скорости процесса в прямом направлении ( $\bar{v}$ ). Поправка на обратимость существенная, если эти величины близки друг к другу, т. е. система недалеко от равновесия.

В случае пористых катализаторов с известной поверхностью  $S$ , м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, их активность относят к единице поверхности:



$$A_S = A / S, \quad (4)$$

где  $A_S$  – удельная активность катализатора, моль/(м<sup>2</sup> · с).

Часто наблюдаемая на практике скорость каталитического процесса определяется не скоростью собственного химической реакции, а интенсивностью сопутствующих химическому превращению процессов переноса тепла и вещества в пористом материале. В общем виде их влияние учитывают введением в уравнение (4) степени использования внутренней поверхности  $\eta$ :

$$A = A_S S \eta. \quad (5)$$

При эксплуатации катализаторов в качестве меры активности используют интенсивность процесса, выражаемую массой продукта  $m_{\text{п}}$ , получаемого за 1 ч с единицы объема катализатора  $V$ :

$$A = \frac{m_{\text{п}}}{V\tau}. \quad (6)$$

Сравнение активности различных катализаторов в данном каталитическом процессе при заданных оптимальных условиях (концентрации  $C$ , температуре среды  $T$ , давлении  $P$ , линейной скорости потока реагентов  $v_{\text{п}}$ , продолжительности  $\tau$ ) часто проводят по степени превращения 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. активность катализатора в процессе соответствует его активности в химической реакции. Для процессов, протекающих в диффузионной области, активность катализатора по отношению к процессу уже не совпадает с активностью его в химической реакции, не осложненной диффузией. В результате для химического процесса общая активность может быть функцией многих параметров технологического режима и физических свойств катализатора

$$\begin{aligned} A &= f(C_{\text{кат}}, C_{\text{пром}}, C_{\text{исх}}, C_{\text{пр}}, \dots, C_{\text{прим}}) = \\ &= f(T, P, S_{\text{уд}}, d_3, r_{\text{эф}}, V, M_{\text{исх}}, M_{\text{пр}} \dots), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $C_{\text{кат}}$ ,  $C_{\text{пром}}$ ,  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{пр}}$ ,  $C_{\text{прим}}$  – концентрации активного вещества, промотора, исходных веществ, продукта, примесей соответственно;  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность катализатора, м<sup>2</sup>/г;  $d_3$  – средний размер



(диаметр) зерна, нм;  $r_{\text{эф}}$  – эффективный радиус пор, нм;  $M_{\text{исх}}$ ,  $M_{\text{пр}}$  – молярная масса исходных веществ и продуктов соответственно.

На практике большая часть независимых переменных, входящих в функциональную зависимость (2), остается неизменной или изменяется настолько, что не влияет на активность катализатора. Однако каждая независимая переменная при значительном изменении условий может сказаться на активности катализатора. Концентрация катализатора влияет на активность при гомогенном катализе. Избыток промотора в составе катализатора может вызвать его экранирование в зернах контактной массы.

Значительное изменение концентрации исходных веществ связано с заменой одного лимитирующего этапа процесса другим. Так, в реакциях окисления органических примесей кислородом воздуха при большом избытке кислорода общая скорость процесса не зависит от концентрации кислорода, а при недостатке кислорода – пропорциональна ей. Кроме того, значительное повышение концентрации может привести к появлению нового химического соединения за счет взаимодействия реагента с катализатором, представляющего отдельную кристаллическую фазу, как правило, каталитически неактивную. Например, при окислении  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на оксидно-ванадиевом катализаторе сильное повышение концентрации  $\text{SO}_2$  приводит к образованию кристаллов оксисульфата ванадия  $\text{VOSO}_4$ . Энергия активации реакции при этом возрастает более чем в 2 раза.

Повышение концентрации продукта 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.

Повышение концентрации примесей 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.

Температура среды оказывает значительное влияние на скорость процесса, протекающего как в кинетической, так и в диффузионной областях. При значительном отклонении температуры от заданной может измениться и энергия активации вследствие химических превращений катализатора (во взаимодействии со средой) или же структурных его изменений.

Повышение давления в газовой среде влияет на активность так же, как и повышение концентрации реагентов. При росте давления может измениться порядок реакции. Коэффициент молекулярной диффузии обратно пропорционален давлению, коэффициент диффузии Кнудсена не зависит от давления. Ряд каталитических процессов проводят при повышенном и высоком давлениях, главным образом, с целью смещения равновесия в сторону продукта.

Структурные характеристики катализатора ( $S_{уд}$ ,  $d_z$ ,  $r_{эф}$ ) влияют на его активность очень сильно. Их совокупное воздействие показано на рис. 2, на котором горизонтальные участки соответствуют кинетической области, наклонные участки критических диаметров  $d_{кр1}$ ,  $d_{кр2}$  — переходу от кинетической к диффузионной области и далее к внутридиффузионной.

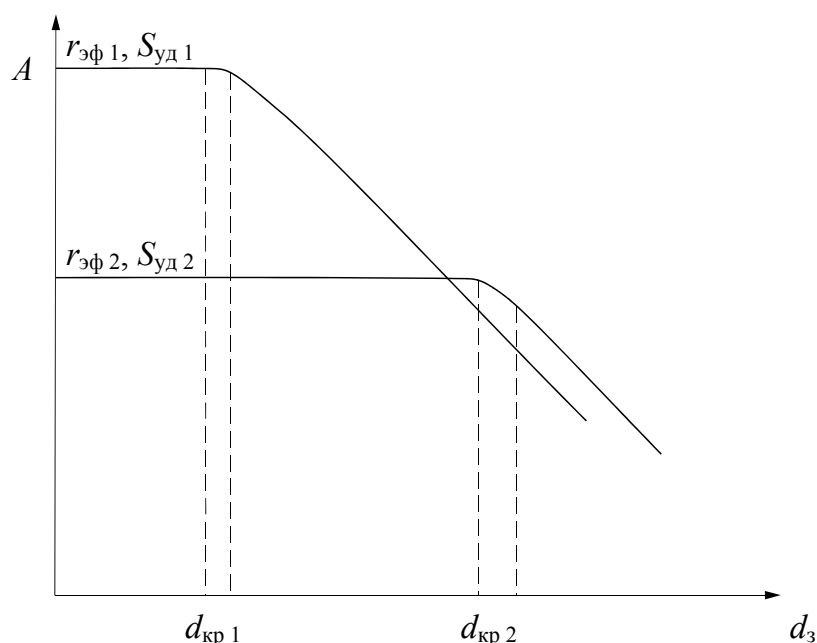


Рис. 2. Зависимость активности катализатора от размера зерен ( $d_z$ ) при разных размерах пор ( $r_{эф1} < r_{эф2}$ ,  $S_{уд1} > S_{уд2}$ )

При малых размерах зерен катализ протекает в кинетической области, при этом активность прямо пропорциональна удельной поверхности:

$$A = A_S S_{уд}. \quad (8)$$

Поэтому в кинетической области более активны микропористые катализаторы. Однако при увеличении размера зерна внутридиффузионное торможение для тонкопористых катализаторов ( $r_{эф1}$ ) наблюдается раньше, чем для крупнопористых ( $r_{эф2}$ ), т. е.  $d_{кр1} < d_{кр2}$ . Во внутридиффузионной области более высокую активность могут проявлять крупнопористые катализаторы, так как

$$A = A_S r_{\text{эф}}^m, \quad (9)$$

где  $m \approx 1,0$ .

Увеличение линейной скорости потока  $v_{\text{п}}$  приводит к уменьшению, а затем и полному снятию внешнEDIффузионных торможений, т. е. к увеличению активности только во внешнEDIффузионной области. Однако одновременно снижается движущая сила процесса вследствие осевого перемешивания исходных веществ с продуктами реакции.

Молярные массы исходных веществ и продуктов имеют определяющее влияние на активность катализатора во внешне- и, особенно, во внутрEDIффузионных областях, так как коэффициенты молекулярной диффузии и диффузии Кнудсена зависят от молярной массы. В случае молекулярной диффузии  $D_{\text{ML}}$  имеет следующее выражение:

$$D_{\text{ML}} = \frac{0,000837 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P(V_A + V_B)^2(T + C_{A+B})}, \quad (10)$$

где  $M_A, M_B, V_A, V_B$  – молярные массы (г/моль) и молярные объемы (см<sup>3</sup>/моль) веществ А и В соответственно;  $P$  – общее давление, равное 0,1 МПа;  $T$  – температура, К;  $C_{A+B}$  – константа Сезерленда, которая равна

$$C_{A+B} = 1,47\varphi(T_A T_B)^{0,5}, \quad (11)$$

где  $T_A, T_B$  – температура кипения компонентов А и В.

$$\varphi = \delta \frac{(V_A V_B)^{0,5}}{V_A + V_B}.$$

При движении реагентов в стесненном режиме коэффициент диффузии Кнудсена  $D_K$  определяют по формуле

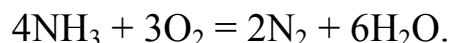
$$D_K = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (12)$$

где  $r$  – поперечный разрез (радиус) поры.

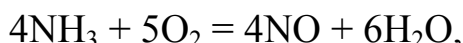
Высота и диаметр слоя контактной массы, а также конструктивные параметры аппарата влияют на гидродинамику процесса, а через нее и на активность катализатора во внешнEDIффузионной области.

**Избирательность.** Важнейшей особенностью катализаторов является их способность ускорять не все термодинамически возможные в данной системе реакции, а лишь некоторые из них. Это свойство

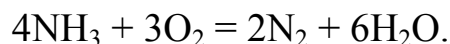
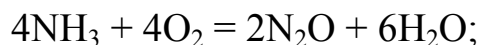
катализаторов называются *избирательностью* (*селективностью*). Так, процесс окисления аммиака без катализатора идет с заметной скоростью при температуре выше 1000°C с образованием азота, воды и небольших количеств оксида азота по реакции



В присутствии катализаторов аммиак способен окисляться при более низкой температуре. На платиноидных (платина и ее сплавы с родием и палладием), а также на оксидно-кобальтовых контактах при 750–920°C образуется в основном оксид азота по реакции



а при 250–300°C до 50% аммиака окисляется в NO<sub>2</sub>, остальное – преимущественно до азота согласно следующим реакциям:



На оксидно-марганцевых и марганцево-висмутовых катализаторах основным продуктом при 250–300°C является N<sub>2</sub>O. Таким образом, подбирая катализатор и условия, можно в широких пределах варьировать состав продуктов реакции.

В рассмотренном примере превращение исходного вещества возможно по нескольким параллельным направлениям. Часто в системе протекает ряд последовательных реакций, причем целевым является промежуточный продукт, образующийся в одной из них. В обоих случаях условием избирательного протекания процесса является выполнение неравенства  $k_1 \gg k_2$ , где  $k_1$ ,  $k_2$  – константы скорости целевой и побочной реакций. Отношение констант скорости

$$\alpha = k_1 / k_2$$

носит название кинетической избирательности катализатора.

Селективность – очень важное свойство катализаторов, широко используемое для управления ходом сложных процессов и избирательного направления их в нужную сторону. Это свойство не у всех катализаторов выражено в равной мере. Так, металлический никель катализирует реакции гидрогенизации широкого круга соединений, большое число окислительных процессов ускоряется катализаторами на основе оксидов ванадия или молибдена. Избирательное каталитическое действие, согласно теории промежуточных продуктов, связано с образованием промежуточных соединений разной химической природы на различных катализаторах.

**Термостойкость** катализатора в течение длительного времени при температурах эксплуатации имеет особенно большое значение для реакторов с неподвижным катализатором, где температура неизбежно изменяется в значительных пределах. Режим кипящего слоя близок к изотермическому, но и в этих условиях катализатор должен обладать соответствующей термостойкостью. При высоких температурах в контактной массе могут происходить, с одной стороны, химические процессы, приводящие к образованию неактивных соединений, изменению фазового и дисперсного состава катализатора и его пористой структуры, с другой стороны – процессы спекания. Все это является причиной снижения активности катализатора. Так, например, ванадиевая контактная масса БАВ, СВД, применяемая для окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , термически устойчива до  $600^\circ\text{C}$ . В последние годы разработаны термически более стойкие контактные массы, активность которых не понижается при  $650\text{--}680^\circ\text{C}$ .

На процессы спекания контактных масс и фазовых превращений в них значительное влияние оказывают перегревы, наблюдающиеся в промышленных аппаратах. Перегревам чаще всего подвергаются первые по ходу газообразных реагентов слои катализатора. Скорость процесса спекания при прочих равных условиях зависит от удельной поверхности и исходной пористой структуры катализатора, а также его химического и фазового состава. Внешним признаком спекания катализатора является уменьшение размеров его зерен, приводящее к сокращению пористости и увеличению плотности.

**Теплопроводность** зерен катализатора является важной его характеристикой, так как способствует выравниванию температуры в слое и уменьшению градиента температур ( $\Delta T$ ) в адиабатических процессах. При больших тепловых эффектах желательно применять теплопроводный катализатор для устранения местных перегревов, приводящих к понижению выхода продукта, степени использования сырья, активности контактной массы. В эндотермических процессах крупнозернистый катализатор с низкой теплопроводностью может быть менее активным вследствие прекращения активированной адсорбции в глубине зерна, капиллярной конденсации паров реагентов в порах, изменения химического состава и т. д. Повышенная теплопроводность зерен особенно важна для трубчатых аппаратов с отводом (или подводом) тепла непосредственно от слоя катализатора.

**Температура зажигания** – это минимальная температура, при которой катализатор имеет активность, обеспечивающую скорость технологического процесса в промышленных условиях. Она в значительной

степени определяет эффективность контактной массы. Эта характеристика катализатора особенно важна для обратимых экзотермических каталитических процессов, протекающих в реакторах с неподвижным слоем контактной массы.

Для адиабатических экзотермических процессов понижение температуры зажигания  $T_{\text{зж}}$ , кроме экономии на подогрев поступающего газа, позволяет повысить выход продукта в данном слое катализатора (рис. 3). В реактор фильтрующего слоя нецелесообразно подавать газ при температуре ниже температуры зажигания, так как это вызовет потерю автотермичности, постепенное охлаждение всего слоя и прекращение работы реактора.

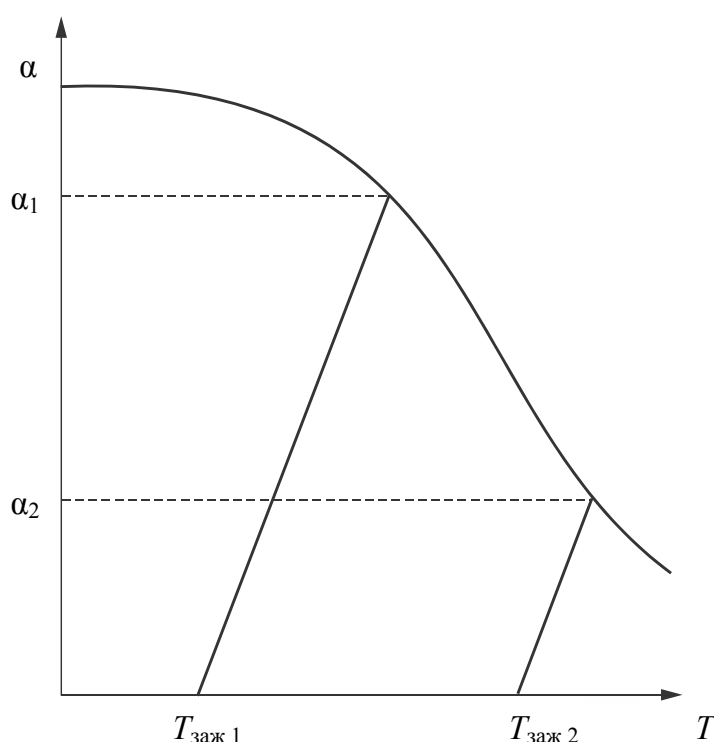


Рис. 3. Зависимость выхода продукта от температуры зажигания катализатора

При проведении экзотермических процессов во взвешенном слое в условиях установившегося изотермического режима работы реактора можно подавать газ при температуре значительно ниже температуры зажигания. Повышение температуры во взвешенном слое, как и в неподвижном, равно адиабатической разности температур  $\Delta T$ , поэтому начальная температура газа может быть меньше температуры зажигания на величину  $\Delta T$ . Для экзотермической реакции температура зажигания — это минимальная температура, при которой процесс можно проводить в автотермическом режиме без подвода тепла извне.



Температура зажигания определяется активностью катализатора, природой и концентрацией исходных реагентов. В процессе старения катализатора температура зажигания возрастает.

**Прочность зерен** катализатора должна обеспечивать его эксплуатацию в промышленном реакторе в течение нескольких лет. 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. В реакторах со взвешенным слоем катализатора и с движущимся катализатором под прочностью понимают, прежде всего, износоустойчивость зерен при ударах и трении их друг о друга, о стенки реактора и теплообменных элементов.

**Износоустойчивость** зерен для взвешенного слоя обеспечивается прочностью материала зерен, малой их плотностью, сфероидальностью, макрогладкой поверхностью, малыми размерами зерна. Нормы истирания и уноса катализатора в виде пыли из реактора составляют для катализаторов кипящего слоя обычно 1–3% в месяц, для обычных (средних по прочности) гранул катализаторов неподвижного слоя в условиях взвешивания – более 10% в месяц.

**Стойкость** катализатора к действию возможных контактных ядов и стабильность в работе – один из важнейших критериев при сравнении различных катализаторов, пригодных для данной реакции. Нередко из нескольких предложенных катализаторов принимают для эксплуатации менее активные, но более устойчивые к отравлению.

Механизм отравления специфичен для данного яда и катализатора и весьма многообразен. При отравлении контактных масс различают истинное отравление и блокировку. Истинное отравление наступает при химическом взаимодействии яда с катализатором с образованием каталитически неактивного соединения или в результате активированной адсорбции яда на поверхности катализатора.

При химическом отравлении возрастает энергия активации. В случае адсорбционного отравления неоднородной поверхности энергия активации может возрасти монотонно либо ступенчато в результате покрытия сначала более, затем менее активных центров. Истинное отравление может быть обратимым, необратимым, кумулятивным. При обратимом отравлении (рис. 4) активность катализатора снижается до определенного уровня, соответствующего концентрации контактного яда, а затем, при дальнейшем увеличении времени отравления, остается неизменной. После исключения яда из газовой смеси

активность катализатора восстанавливается по кривой 2. Кривая 3 соответствует необратимому отравлению.

В некоторых случаях отравление катализатора обусловлено сорбционными и химическими процессами одновременно. Так, установлено, что при окислении  $\text{SO}_2$  на ванадиевом катализаторе присутствие соединений мышьяка вызывает как необратимое (химическое), так и обратимое (сорбционное) отравление.

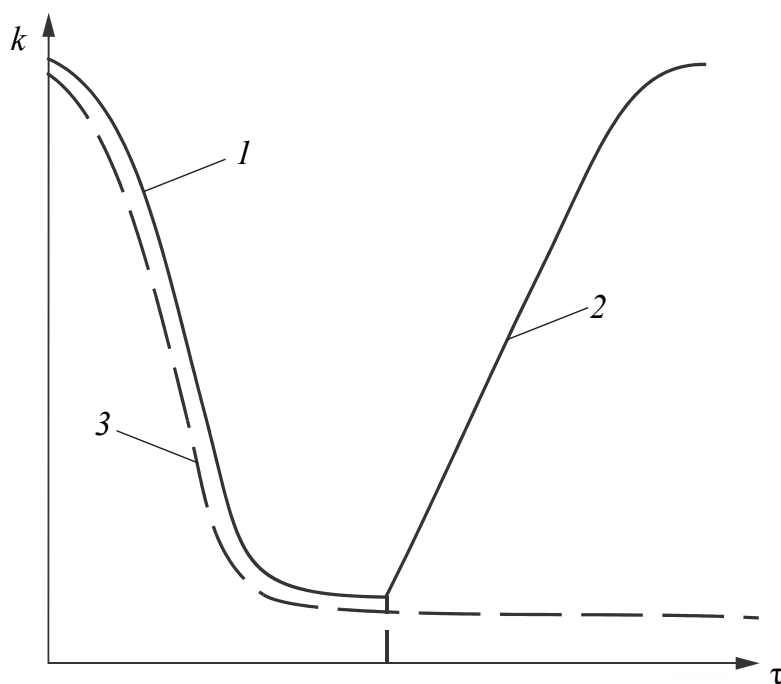


Рис. 4. Изменение константы скорости реакции во времени:  
1 – при обратимом отравлении; 2 – при восстановлении активности  
(газ поступает без яда); 3 – при необратимом отравлении

Кумулятивное (накапливающееся) отравление выражается в прогрессирующей дезактивации катализатора под действием малых количеств ядов, содержащихся в реагентах.

Отравление в результате блокировки наступает при механическом экранировании поверхности катализатора пылью или твердыми веществами, образующимися при катализе. Для микропористых 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.

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.

Регенерация контактных масс столь же специфична, как и их отравление. Из возможных путей восстановления активности контактных масс наиболее распространенными являются удаление летучего яда с поверхности катализатора током чистого газа, жидкости или повышением температуры. Металлические контакты промывают щелочами, спиртами, кислотами и другими растворителями. Полную регенерацию отработанного катализатора осуществляют переплавкой. Необратимо отравленные платиновые, серебряные, ванадиевые катализаторы регенерируют растворением их в кислотах или щелочах с последующим использованием металлов. Катализаторы, потерявшие активность вследствие блокировки поверхности при коксообразовании, регенерируют путем выжига кокса кислородом воздуха при 550–700°C.

В заключение следует отметить, что активность и стабильность контактов определяются как их химическим составом, так и характером пористой структуры.

**Интенсивность** катализатора можно рассчитать по следующим формулам:

$$I = w_k C_{\text{пр}} \rho_{\text{пр}}; \quad (13)$$

$$I = w_n C_{\text{исх}} x \rho_{\text{пр}} \beta_V, \quad (14)$$

где  $w_k$ ,  $w_n$  – конечная (на выходе из слоя катализатора) и начальная (на входе в слой катализатора) объемные скорости газа соответственно, м<sup>3</sup>/(ч · м<sup>3</sup> катализатора);  $C_{\text{пр}}$ ,  $C_{\text{исх}}$  – концентрации продукта (на выходе из слоя катализатора) и исходного вещества (на входе в слой катализатора) соответственно, об. %;  $x$  – степень превращения исходного вещества, доля единицы;  $\rho_{\text{пр}}$  – плотность чистого продукта, кг/м<sup>3</sup>;  $\beta_V$  – коэффициент пересчета начальной объемной скорости в конечную, учитывающий изменение объема реакционной смеси.

Во взвешенном слое в результате применения более мелких зерен катализатора при одинаковом составе и пористой его структуре достигается, как правило, лучше, чем в неподвижном слое, использование внутренней поверхности и вследствие этого – повышение активности катализатора при постоянстве всех других параметров процесса.

**Стоимость** катализатора – определяющий фактор при его эксплуатации. Снижение себестоимости катализатора достигается в основном заменой дорогостоящих металлов (например, платины, серебра), входящих в состав контактных масс, менее активными, но более дешевыми соединениями (оксидами железа, хрома, ванадия).

## Лекция № 3



# СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРОВ (КОНТАКТНЫХ МАСС). ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

Катализатор редко представляет собой чистое химическое вещество. Чаще всего для получения высокоактивного катализатора в его состав вводят соединения, которые не активны сами по себе, но способствуют улучшению тех или иных его свойств. Они могут быть в элементарной форме или в виде соединений – как сравнительно простых (оксиды, сульфиды, галогениды и др.), так и сложных (комплексы металлов с органическими лигандами и др.). Такие многокомпонентные системы часто называют *контактными массами*.

Сложность состава катализатора может быть следствием трех причин:

- промотирования (модифицирования);
- применения в качестве катализаторов смеси нескольких активных веществ;
- использования катализаторов на носителях.

**Промотированные катализаторы.** *Промотирование* – это введение в состав катализатора вещества, которое само по себе является каталитически неактивным, но способствует значительному повышению эффективности процесса. *Промоторы* (от лат. *promoveo* – продвигаю) (активаторы) – вещества, добавление которых в небольших количествах к катализаторам увеличивает их активность, селективность или стабильность. Если вещество добавляют к катализатору в больших количествах или если оно само по себе каталитически активно, то такой катализатор называют *смешанным*. Промотирование находит большое применение на практике.

Различают *структурообразующие* промоторы, увеличивающие число активных центров катализатора, и *модифицирующие* промоторы, приводящие к изменению типа активных центров. В случае струк-

турообразующих промоторов увеличение наблюдаемой константы скорости каталитической реакции связано с увеличением предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, в случае модифицирующих промоторов – с уменьшением наблюдаемой энергии активации этой реакции. Чтобы установить, к какому типу относится тот или иной промотор, измеряют с помощью физической адсорбции удельную поверхность катализатора, а с помощью хемосорбции – поверхность, занятую активными центрами, и определяют влияние промоторов на величину последней. Модифицирование катализаторов открыто С. З. Рогинским с сотрудниками в 1947 г.

Действие промоторов на активность того или иного катализатора отличается многообразием. В случае катализаторов – оксидов переходных металлов промотирование оксидами металлов иной валентности, образующих твердый раствор с основным компонентом, стабилизирует активный центр в другие окислительные состояния. Например, введение  $\text{Li}_2\text{O}$  в никельоксидный катализатор окисления  $\text{CO}$  стабилизирует  $\text{Ni}$  в состоянии  $\text{Ni}^{3+}$ . Добавление оксидов щелочных металлов к переходному металлу изменяет энергию связи реагентов с катализатором. Например, добавление  $\text{K}_2\text{O}$  к железному катализатору синтеза Фишера – Тропша увеличивает энергию связи  $\text{CO}$ , адсорбированного на активном центре, с  $\text{Fe}$ , что приводит к изменению селективности катализатора в направлении образования более высокомолекулярных продуктов.

Многие промышленные катализаторы являются промотированными. Например, железный катализатор синтеза  $\text{NH}_3$  содержит в качестве промоторов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$  (иногда также  $\text{CaO}$  и другие оксиды). Предполагают, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является структурообразующим промотором,  $\text{K}_2\text{O}$  – модифицирующим промотором. Оксидами щелочных металлов промотируют также  $\text{V}_2\text{O}_5$  – промотированный катализатор окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , молибденсульфидный катализатор гидрообессеривания промотируют сульфидами  $\text{Co}$  или  $\text{Ni}$ , цинкоксидный катализатор синтеза метанола –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , марганецоксидный катализатор окисления  $\text{CO}$  –  $\text{CuO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Существуют газовые промоторы. Например, добавление органических хлоридов в реагирующую смесь  $\text{C}_2\text{H}_4$  с  $\text{O}_2$  увеличивает селективность окисления  $\text{C}_2\text{H}_4$  в этиленоксид на серебряном катализаторе.

Модифицирующие промоторы, изменяя характер и скорость элементарных стадий каталитических реакций, непосредственно влияют на активность катализатора по отношению к термодинамически возможным реакциям. Это своего рода катализаторы для катализаторов. Некоторые из них могут изменять не только активность, но и избирательность контактной массы, влиять на стабильность работы,

термическую устойчивость, восприимчивость к контактными ядам, т. е. модифицировать свойства катализатора в нужную сторону. Структурообразующие промоторы повышают устойчивость отдельных кристаллических фаз катализатора, препятствуют спеканию отдельных кристалликов и их рекристаллизации, стабилизируют заданную пористую структуру.

Как правило, существует оптимальное содержание каждого из промоторов. Например, степень разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  над  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  максимально повышается при концентрации добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равной 2 мас. %. Промотирующие добавки не обязательно вводятся в катализатор в процессе его приготовления. Часто промотором может служить один из реагентов или посторонний газообразный компонент, присутствующий в реакционной среде. В этом случае имеет место газовое промотирование.

Повышение механической прочности гранул катализатора или его устойчивости в реакционной среде достигается применением упрочняющих добавок. Добавки, вводимые в катализатор в процессе его приготовления или эксплуатации, могут не только увеличивать, но и уменьшать его активность. Один и тот же компонент, введенный в катализатор в малых количествах, может играть роль промотора, а в больших – яда.

**Смешанные контактные массы** отличаются от промотированных тем, что добавки к основному компоненту вводятся в соизмеримых количествах и являются каталитически активными в отношении данной реакции. Часто смешанный катализатор оказывается более активным, чем каждый из компонентов в отдельности. Взаимное усиление активности носит название коактивации, которая в некоторых случаях обусловлена образованием при смешении новых химических соединений или твердых растворов. Во многих случаях каталитически активная композиция возникает уже в процессе работы катализатора в результате химических и фазовых превращений, происходящих при участии реакционной среды (процесс формирования катализатора). Повышенная активность смешанных контактов может быть объяснена и тем обстоятельством, что каталитическая реакция протекает на границе раздела фаз и на нее влияют поверхности различных типов.

**Катализаторы на носителях** являются наиболее распространенным типом сложных контактных масс. В них активная составляющая наносится тем или иным способом на пористую подложку-носитель.

**Нанесенные** катализаторы содержат активный компонент, нанесенный на дисперсное или пористое вещество-носитель. Использование

нанесенных катализаторов позволяет увеличить поверхность работающего катализатора, экономит дорогостоящие вещества (например, Pt, Pd, Ag), предотвращает рекристаллизацию и спекание активного компонента при высоких температурах, удлиняет срок работы катализатора, а в ряде случаев стабилизирует его в определенной химической форме.

Носитель должен обладать необходимыми химическими свойствами и адгезией, позволяющими удерживать на своей поверхности активный компонент, обеспечивать доступ реагирующего вещества к активным центрам катализатора, быть термически и химически устойчивым в условиях катализа и регенерации нанесенных катализаторов. Чаще всего носитель инертен для данного процесса и составляет, в отличие от активаторов, большую часть контактной массы. Применением носителя можно увеличить работающую поверхность катализатора, его прочность, термостойкость, изменять теплопроводность, структуру, уменьшать стоимость. Носитель препятствует спеканию, повышает срок и температурный интервал действия катализатора. В некоторых случаях подложка (трегер) взаимодействует с собственно каталитическим веществом, повышая его активность и устойчивость к отравлению ядами. Обычно носителями служат пористые материалы с развитой внутренней поверхностью, обладающие высокой термической стойкостью.

В качестве носителей применяют искусственные (активные угли, силикагель,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , алюмосиликат,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) и (реже) естественные (природные глины, пемза, диатомит, асбест) твердые тела с высоко-развитой удельной поверхностью и пористостью. Однако в случае многостадийных реакций, когда целевой продукт может подвергаться дальнейшим нежелательным превращениям, высокая пористость нанесенных катализаторов оказывается невыгодной вследствие возможности перехода реакции во внутридиффузионную область.

К наиболее распространенным промышленным носителям относится силикагель, обладающий высокой удельной поверхностью и механической прочностью. Он используется для получения промышленных нанесенных катализаторов окисления, полимеризации и др. Применяют в качестве носителя и другие формы  $\text{SiO}_2$  – диатомит (кизельгур) и плавленый кварц. Активная форма оксида алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с удельной поверхностью 120–150  $\text{м}^2/\text{г}$  используется в приготовлении катализаторов процессов нефтепереработки; другие его формы –  $\eta$ - и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – в тех случаях, когда необходим носитель с малой удельной поверхностью (0,5–1  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и пористостью, обладающий

высокой термостойкостью, например в катализаторах селективного окисления. Для той же цели применяют другие непористые носители –  $\text{B}_4\text{C}$ , муллит (плавленый алюмосиликат), фаянсовые носители. В нанесенных катализаторах дожигания промышленных выбросов основные носители – термостойкие металлические или кремнеземные волокна, в нанесенных катализаторах дожигания автомобильных газов – специальные керамические сотовые носители, на которые наносят  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а затем Pt или Pd.

При выборе носителей следует учитывать: химический состав, степень дисперсности, характер пористой структуры носителя; физические и химические свойства поверхности; количество и концентрацию активных веществ, которые могут быть распределены на поверхности; селективную поверхность носителя и отношение числа атомов катализатора к числу атомов носителя.

Таким образом, состав контактных масс определяется типом каталитической реакции и условиями ее протекания, составом исходной смеси (в частности, наличием паров воды, посторонних инертных или ядовитых примесей), температурой и гидродинамикой процесса. В табл. 3 приведен ряд катализаторов, применяемых в промышленных гетерогенно-каталитических процессах.

Таблица 3

**Примеры промышленных катализаторов (контактных масс)  
гетерогенно-каталитических процессов**

Катализатор и его состав		Реакция
Компонент	мас. %	
Железный	64–54	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	29–36	
$\text{FeO}$	0,7–0,1	
$\text{K}_2\text{O}$	3–4	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2–3	
$\text{CaO}$	до 0,7	
$\text{MgO}$	до 0,7	
$\text{SiO}_2$		
Сульфованадат-диатомитовая контактная масса (СВД)		$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$
$\text{V}_2\text{O}_5$	6–7	
$\text{K}_2\text{O}_5$	9–10	



Катализатор и его состав		Реакция
Компонент	мас. %	
CaO SiO <sub>2</sub> сульфаты Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не более	2–3 56–62 18–19 5	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$
Никелевый (ГИАП-3) $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NiO	93 1,8 5,1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(n)} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$
Цинк-хромовый ZnO ZnCrO <sub>4</sub> графит H <sub>2</sub> O	30 66,5 0,4 3	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
Платиновый Pt Pd Rh	92,5 4,0 3,5	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ под атмосферным давлением
Платиновый Pt Rh	92,5 7,5	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ под повышенным давлением

### ❖ Применение катализа в промышленности

**Получение неорганических и органических продуктов в присутствии катализаторов.** Несмотря на появление новых способов активации молекул (плазмохимия, радиационная химия, лазерная химия и др.), катализ остается основой химических производств. От носительная доля каталитических процессов составляет 80–90% и продолжает возрастать; в общем объеме мирового промышленного производства каталитические процессы дают около 18% стоимости всей продукции. В неорганическом синтезе важнейшими каталитическими процессами являются производства серной и азотной кислот, водорода и аммиака из водорода.

В старейшем газофазном (нитрозном) способе производства H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> окисление SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> осуществлялось в присутствии оксидов азота.

В конце XIX в. возник контактный процесс, при котором окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  протекало в присутствии Pt, нанесенной на различные носители. Впоследствии Pt была заменена  $\text{V}_2\text{O}_5$  с добавкой  $\text{K}_2\text{O}$  и других оксидов. Контактным способом получают десятки миллионов тонн  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ежегодно.

Промышленный синтез  $\text{NH}_3$  из  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  был осуществлен в результате работ Ф. Габера и К. Боша в начале XX в. на железных катализаторах при давлениях около 300 атм и температуре 450–500°C. В настоящее время используют более активные Fe-катализаторы, промотированные  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и другими оксидами, что позволяет вести процесс при более низких давлениях и температурах.

Водород для синтеза  $\text{NH}_3$  получают путем двух последовательных каталитических процессов: конверсии  $\text{CH}_4$  или других углеводородов ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$ ) на Ni-катализаторах и конверсии образующегося оксида углерода ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ). Для достижения высоких степеней превращения последнюю реакцию осуществляют в две стадии: высокотемпературная (315–480°C) – на Fe-Cr-оксидных катализаторах и низкотемпературная (200–350°C) – на Cu-Zn-оксидных катализаторах.

Наиболее крупным потребителем аммиака является производство азотной кислоты. Основной стадией получения  $\text{HNO}_3$  является каталитическое окисление  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}$  на Pt и Pt-Rh сетках при 900–950°C с последующим окислением  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  и адсорбцией  $\text{NO}_2$  водой с образованием разбавленной азотной кислоты.

В органическом синтезе широкое применение катализа началось в первой половине XX в. благодаря работам П. Сабатье, В. Н. Ипатьева, Н. Д. Зелинского и других. Многочисленные реакции гидрирования  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ -групп протекают на Ni-катализаторах, в числе которых Ni на носителях (кизельгуре,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и скелетный Ni – высокопористый катализатор, получаемый выщелачиванием Ni-А-сплавов. Реже применяют Cu, Co, Pt, Pd. К крупным промышленным процессам относится гидрогенизация жиров, превращение бензола в циклогексан, нитробензола в анилин. В результате работ С. В. Лебедева и его учеников было создано производство синтетического каучука. В его основе лежало получение мономера – бутадиена из этилового спирта по реакции  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  на смешанном оксидном катализаторе, сочетающем дегидратирующую, дегидрирующую и конденсирующую функции, необходимые для всех стадий реакции. Впоследствии мономеры в производстве синтетического каучука – бутадиен, изопрен, стирол – стали получать каталитическим



дегидрированием соответствующих парафинов и олефинов на Al-Cr-оксидных катализаторах. Началось промышленное применение экономически еще более выгодного процесса получения мономеров окислительным дегидрированием на различных оксидах переходных металлов ( $\text{RCH}_2\text{CH}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

Широкое развитие в середине XX в. получили процессы каталитической нефтепереработки; среди них – крекинг углеводородов нефти, для которого вначале основными катализаторами были аморфные алюмосиликаты, впоследствии цеолиты, отличающиеся более высокой активностью и большей селективностью по выходу парафиновых и ароматических углеводородов. Для получения высококачественных бензинов, дизельных и реактивных топлив применяют каталитический риформинг, алкилирование, гидрокрекинг и гидроочистку. Катализаторы риформинга –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , биметаллические системы (Pt-Re на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), реже оксиды Mo или Cr на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; алкилирования –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ; гидрокрекинга (переработки высококипящих фракций нефти под давлением  $\text{H}_2$  в низкокипящие) – Al-Co-Mo- и Al-Ni-W-системы. Близкие по составу катализаторы применяют в процессах гидроочистки, в которых под давлением  $\text{H}_2$  тяжелые фракции нефти подвергаются обессериванию с выделением  $\text{H}_2\text{S}$ ; удаляются также азот- и кислородсодержащие соединения в результате гидрогенолиза соответствующих химических связей. В условиях гидроочистки металлические Ni-, Co-, Mo-, W-катализаторы превращаются в сульфиды.

Каталитическая переработка угля в моторное топливо началась в 20–30-х гг. XX в. в двух вариантах: прямая гидрогенизация угольной пасты и синтез углеводородов по Фишеру – Тропшу на Co- и Fe-содержащих катализаторах. После Второй мировой войны в связи с быстрым развитием нефтепереработки эти процессы утратили свое значение, однако затем интерес к каталитической переработке угля возобновился в связи с начавшимся истощением запасов нефти. Появились новые катализаторы, были созданы опытно-промышленные и отдельные промышленные установки. Наиболее перспективен так называемый мобил-процесс, включающий газификацию угля, синтез метанола и последующее превращение его в смесь углеводородов с большим выходом ароматических углеводородов  $\text{C}_8\text{--C}_{12}$  на высококремнистых цеолитах с размером пор, приближающимся к поперечному размеру соответствующих ароматических молекул. К наиболее крупнотоннажным процессам каталитического окисления относятся: окисление этилена в этиленоксид на серебряных катализаторах, окисление метанола в формальдегид на серебре или молибдате железа, окисление

пропилена в акролеин и окислительный аммонолиз пропилена с получением акрилонитрила на молибдате висмута. Высокая селективность последних двух процессов достигается за счет введения в катализатор оксидных добавок; применяют шести- и даже восьмикомпонентные оксидные катализаторы. Из гомогенных жидкофазных процессов в промышленности применяют окисление этилена в ацетальдегид в водном растворе, содержащем соли Cu и Pd, получение винилацетата окислением смеси  $C_2H_4$  и  $CH_3COOH$  в присутствии аналогичного катализатора и др. Каталитическая полимеризация получила развитие после открытия в 50-х гг. XX в. К. Циглером и Дж. Наттой стереоспецифической полимеризации олефинов на галогенидах, оксидах и других соединениях металлов IV–VIII групп (Ti, Zr, V, Cr, Mo и др.) с сокатализаторами – металлоорганическими соединениями алюминия и некоторыми другими металлами I–III групп. В этих процессах получают кристаллические полиолефины с регулярной структурой – полиэтилен, полипропилен, полибутадиен и др.

В промышленности наиболее распространены реакторы с неподвижным слоем катализатора, в которых через слой гранулированного или таблетированного катализатора пропускается (обычно сверху вниз) поток газовых, иногда жидких, реагентов. Катализаторы, используемые в этих реакторах, кроме необходимой активности и селективности, должны обладать достаточной прочностью к истиранию, так как истирание увеличивает гидравлическое сопротивление слоя. Высокая удельная поверхность и пористость катализатора повышают его общую активность, однако способствуют диффузионному торможению реакции. Диффузионные процессы особенно вредны в случае последовательных каталитических реакций, когда в результате диффузионных затруднений с отводом продукта последний может претерпевать нежелательные дальнейшие превращения. Например, при окислении этилена в этиленоксид на пористом катализаторе селективность может ухудшаться в результате доокисления  $C_2H_4O$ . Для ликвидации диффузионных осложнений применяют непористые носители или дробят зерна катализатора.

Жидкофазный гетерогенный катализ проводят в реакторах смешения, в которых мелкозернистый катализатор суспендируют в среде реагентов или растворителя. Такие реакторы используют как в периодическом, так и в непрерывном режимах. Для устранения внешнедиффузионных осложнений смесь обычно интенсивно перемешивают. По окончании реакции катализатор необходимо отделить от реагентов.

Применяют также реакторы с кипящим, или псевдоожиженным, слоем катализатора, в которых пылевидный катализатор поднимается восходящим потоком жидкости или газа. Преимущества гетерогенного катализа в псевдоожиженном слое – возможность использования мелкодисперсных непористых частиц, что снижает влияние внутренней диффузии; непрерывное удаление отработанного катализатора и возможность его замены; высокий коэффициент теплопередачи, позволяющий поддерживать постоянную температуру по всему объему кипящего слоя. Псевдоожиженный слой используют для реакций с интенсивным тепловыделением, например при каталитическом окислении. К его недостаткам относятся повышенная истираемость катализатора и вынос частиц катализатора из реактора, которые затем необходимо улавливать.

В некоторых процессах, например риформинге, применяют реакторы с движущимся слоем гранулированного катализатора, в который постоянно подается свежий катализатор, а отработанный катализатор идет на регенерацию.

Каталитические синтезы на основе СО быстро развиваются в связи с возрастающим значением ненефтяного сырья. Разработан промышленный процесс получения уксусной кислоты карбонилированием метанола в присутствии очень малых количеств солей Rh.

Быстро возрастает применение катализа для очистки отходящих промышленных газов доокислением вредных органических примесей в  $\text{CO}_2$  на катализаторах глубокого окисления: металлах, простых оксидах ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), шпинелях ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ) и др. Перспективна также разработка катализаторов, селективно удаляющих вредные серосодержащие примеси ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) из отходящих промышленных газов и природного газа. В 70-х гг. XX в. возникло новое направление каталитической очистки – удаление примесей из выхлопных газов автомобилей. Катализатор в дожигателях выхлопных газов должен доокислять примеси углеводородов и СО до  $\text{CO}_2$ , а также восстанавливать оксиды азота до  $\text{N}_2$ .

**Каталитическая очистка отходящих газов.** В настоящее время структура производства в промышленно развитых странах такова, что наиболее распространенными видами отходящих газов, загрязняющих атмосферу, являются диоксид серы, оксиды углерода, азота и углеводороды. В атмосферу попадают и другие вредные вещества, относительное количество которых невелико, но нередко они значительно более токсичны и наносят большой урон окружающей среде. К ним относятся, например, ртуть и ее производные,

сероводород, сероуглерод, фтор и фтористый водород, а также многочисленные многоатомные соединения, содержащие помимо атомов водорода и углерода гетероатомы, что нередко придает им резкий и неприятный запах.

Для сокращения выбросов в атмосферу вредных веществ используются различные приемы. Наиболее прогрессивное направление – усовершенствование существующих технологических процессов, создание новых малоотходных или безотходных технологических процессов. Второе направление – очистка отходящих газов при сохранении существующих технологий. Поскольку объемы отходящих газов, а также состав и концентрации загрязняющих компонентов зависят от специфики химических производств и варьируются в широких пределах, разработаны и внедряются в практику разнообразные методы газоочистки: сорбционные, биохимические, каталитического и термического сжигания.

Каталитические методы газоочистки отличаются универсальностью. С их помощью можно освобождать газы от оксидов серы и азота, различных органических соединений, монооксида углерода и других токсичных примесей. Каталитические методы позволяют преобразовывать вредные примеси в безвредные, менее вредные и даже полезные. Они дают возможность перерабатывать многокомпонентные газы с низкими концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать образования вторичных загрязнителей. Применение каталитических методов чаще всего зависит от разработки пригодных для длительной эксплуатации и достаточно дешевых катализаторов.

Универсальность и высокая активность существующих каталитических систем создают возможность глубокой очистки одно- и многокомпонентных смесей со сравнительно низким содержанием примесей при температурах 200–500°C. По своим технико-экономическим показателям каталитические методы превосходят термические и сорбционные, что обуславливает их широкое распространение в химической промышленности. Современные каталитические методы предоставляют широкие возможности для модернизации производств в направлении ресурсо- и энергосбережения.

Каталитические методы основаны на взаимодействии удаляемых веществ с одним из компонентов, присутствующих в очищаемом газе, или со специально добавленным в смесь веществом на твердых катализаторах. Действие катализаторов проявляется в промежуточном (поверхностном химическом) взаимодействии катализатора с реагирую-

щими соединениями, в результате которого образуются промежуточные вещества и регенерированный катализатор.

Методы подбора катализаторов отличаются большим разнообразием, но все они базируются в основном на эмпирических или полумпирических способах. Об активности катализаторов судят по количеству продукта, получаемого с единицы объема катализатора, или по скорости каталитических процессов, при которых обеспечивается требуемая степень превращения. Гетерогенно-каталитическое превращение газообразных примесей осуществляют в реакторе, загруженном твердым катализатором в виде пористых гранул, колец, шариков или блоков со структурой, близкой к сотовой, проволоки, свитой в спираль. Химическое превращение происходит на развитой внутренней поверхности катализаторов, иногда достигающей  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ .

В качестве эффективных катализаторов, находящих применение на практике, служат самые различные вещества – от минералов, которые используются почти без всякой предварительной обработки, и простых металлов до сложных соединений заданного состава и строения. Обычно каталитическую активность проявляют твердые вещества с ионными или металлическими связями, обладающие сильными межатомными полями.

В последние годы каталитические методы очистки нашли применение для очистки выхлопных газов автомобилей.

Наибольшее распространение получили каталитические методы очистки отходящих газов в неподвижном слое катализатора. Можно выделить два принципиально различных метода осуществления процесса газоочистки – в стационарном и в искусственно создаваемом нестационарном режимах.

Каталитическое окисление экономически оправдано при малых концентрациях сгорающих веществ (ниже предела воспламенения) или если газ предварительно нагревается до  $\sim 800^\circ\text{C}$ .

В случае обезвреживания концентрированных газовых выбросов может быть рекомендовано их сжигание в кипящем слое катализатора или глубокое окисление на слое сотового катализатора. Процессы обезвреживания на слое сотового катализатора отличаются низким гидравлическим сопротивлением (порядка 100 мм вод. ст.) и позволяют автотермично, т. е. без затрат энергии на подогрев газов, очищать газы, содержащие около  $10 \text{ г}/\text{м}^3$  органических примесей.

Для очистки газов, содержащих от 1 до  $7 \text{ г}/\text{м}^3$  токсичных соединений (углеводороды,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ), широкое применение находит реверс-процесс. Наконец, для обезвреживания низкоконтрированных газов,



содержание примесей в которых не превышает  $100 \text{ мг/м}^3$ , используют адсорбционно-каталитический метод, основанный на чередовании стадий адсорбции примесей при низких температурах и регенерации катализатора-адсорбента за счет повышения температуры. Этот способ применяется для удаления из газов фенола, формальдегида, стирола, толуола и других ароматических соединений.

Общей чертой катализаторов дожигания СО и органических соединений, содержащихся в отходящих газах, является использование в качестве активного компонента металлов платиновой группы и, реже, оксидов металлов. Анализ данных о катализаторах, используемых для решения проблем экологии в США, Японии и других промышленно развитых странах, подтверждает, что наилучшие результаты при дожигании отходящих газов получаются при использовании в качестве активного компонента именно платиноидов. Так, автомобильная промышленность этих стран, выпускающая катализаторы для очистки выхлопных газов бензиновых и дизельных двигателей (основные загрязняющие компоненты этих газов – СО и углеводороды), стала основным потребителем платины, палладия и родия, что привело, в частности, к значительному повышению цен на эти металлы.

Основным направлением очистки отходящих газов от оксидов азота является их восстановление до элементарного азота и воды. В качестве селективного восстановителя оксида азота практическое применение нашел аммиак. Недостатками процесса являются высокие затраты на аммиак и наличие его следов ( $10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-3}$  об. %  $\text{NH}_3$ ), что приводит при нижнем уровне температуры процесса к образованию и отложению соединений аммония в трубопроводах и оборудовании, расположенных за каталитическим реактором. Наиболее распространены оксидные каталитические системы, причем чаще всего в качестве активных компонентов применяют различные сочетания диоксида титана, триоксида вольфрама и пентоксида ванадия. В процессе селективной каталитической очистки отходящих газов в производстве  $\text{HNO}_3$  в качестве катализатора используют пентоксил вольфрама на оксиде алюминия или пентоксид ванадия, нанесенный на таблетированный оксид алюминия диаметром 3 мм, за счет чего обеспечивается меньший объем катализатора и пониженная рабочая температура процесса.

Разработан также процесс очистки отходящих газов производства азотной кислоты производительностью 1400 т/сут. На катализатор, основой которого является оксид хрома, поступает 76 тыс.  $\text{м}^3/\text{ч}$  отходящих газов, остаточная концентрация  $\text{NO}_x$  в которых составляет  $10^{-4}$  об. %»).

При использовании для очистки газов от  $\text{NO}_x$  катализаторов, имеющих высокую активность при пониженных температурах ( $\sim 180^\circ\text{C}$ ), соли аммония не образуются, не требуется предварительного подогрева газа, обычно достаточно одного слоя катализатора, при этом газ на очистку поступает после рекуперационной турбины. При селективной каталитической очистке газов в зависимости от состава катализатора возможно снижение содержания  $\text{NO}_x$  до требуемого уровня при различных температурах. Если температура отходящего газа намного выше рабочей, в системе очистки перед каталитическим реактором устанавливается теплообменник.

Селективную каталитическую очистку отходящих газов производства азотной кислоты широко применяют в ряде стран. Каталитический реактор очистки устанавливается до рекуперационной турбины (на агрегатах, работающих при высоком давлении) или после нее (при низком давлении). В зависимости от условий процесса срок службы катализатора колеблется от 2 до 7 лет.

Применение того или иного метода очистки газов от  $\text{NO}_x$  определяется, прежде всего, экономикой. Наиболее экономичным является процесс селективной каталитической очистки. Однако он целесообразен при сравнительно небольших затратах на аммиак. По данным фирм-разработчиков, общие капитальные затраты на систему селективной каталитической очистки отходящих газов с концентрацией от  $10^3$  до  $2 \cdot 10^{-4}$  об. %  $\text{NO}_x$  на установке производительностью 1000 т/сут 100%-ной  $\text{HNO}_3$  в Западной Европе и США составляют от 0,85 до 2,05 млн. дол., эксплуатационные расходы определяются ценами на аммиак.

В газоочистных установках катализаторы в основном используются в насыпной форме. За рубежом широкое распространение получили сотовые (блочные) металлокерамические катализаторы, используемые для очистки дымовых газов теплоэлектростанций.

## Лекция № 4



### АДСОРБЦИЯ И АДСОРБЕНТЫ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

*Адсорбция* – физическое явление, на котором основаны адсорбционные процессы. Термин «адсорбция» был введен Кайзером, чтобы отличить явление поглощения вещества твердым телом от поглощения его объемом жидкости, или *абсорбции*. Более широкое понятие *сорбция*, включающее оба явления, происходит от латинского – *поглощение*.

Адсорбция – изменение (обычно – повышение) концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз («поглощение на поверхности»). В общем случае причина адсорбции – нескомпенсированность межмолекулярных сил вблизи этой поверхности, т. е. наличие адсорбционного силового поля. Тело, создающее такое поле, называется *адсорбентом*, вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, – *адсорбтивом*, уже адсорбированное вещество – *адсорбатом*. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*.

Любое вещество, обладающее поверхностью, потенциально является адсорбентом. Однако в технике используют твердые адсорбенты с сильно развитой поверхностью. Увеличение поверхности достигается путем создания в твердом теле в процессе синтеза или специальной обработки пористой структуры. *Удельная поверхность* адсорбента, под которой понимают поверхность весовой или объемной единицы твердого тела, является важнейшей его адсорбционной характеристикой. Промышленные адсорбенты – активный уголь, силикагель, алюмогель, цеолиты – имеют удельную поверхность порядка нескольких сотен и даже тысяч квадратных метров на грамм. Количество адсорбата, поглощаемое адсорбентом, пропорционально его удельной поверхности.

Природа адсорбционных сил может быть весьма различной. Если это ван-дер-ваальсовы силы, то адсорбция называется *физической*, если валентные (т. е. адсорбция сопровождается образованием поверхностных химических соединений) – *химической* или *хемосорбцией*. Переход между физической адсорбцией и хемосорбцией не является четким, и это деление, в известной степени, произвольно. Чтобы отличить



физическую адсорбцию от хемосорбции, применяют ряд критериев, приведенных в табл. 4.

Таблица 4

**Критерии для разграничения различных типов адсорбции**

Критерий	Хемосорбция	Физическая адсорбция
Теплота адсорбции	$\geq 80$ кДж/моль	Близка к теплоте конденсации, 8–45 кДж/моль
Кинетика адсорбции	Процесс, требующий активации	Процесс, не требующий активации
Энергия активации адсорбции	Эквивалентна теплоте хемосорбции	Близка к теплоте адсорбции
Область температур	Как выше, так и ниже температуры кипения адсорбата	До температуры кипения адсорбата
Специфичность взаимодействия <i>адсорбент – адсорбат</i>	Сильно зависит от химической природы адсорбата и поверхности адсорбента	Адсорбент действует как центр конденсации, возможна полислойная адсорбция

Физическая адсорбция вызывается межмолекулярными дисперсионными силами – силами Ван-дер-Ваальса; ее иногда называют ван-дер-ваальсовской адсорбцией. Дисперсионные силы действуют на относительно больших расстояниях, энергия взаимодействия мала и связь с поверхностью является непрочной. Как правило, физически адсорбированные молекулы частично или полностью сохраняют вращательные и колебательные степени свободы, а также поступательные степени свободы вдоль поверхности. Молекула способна перемещаться с места на место по поверхности, мигрировать, поэтому такая адсорбция называется нелокализованной.

Возможны различные типы физической адсорбции. Наиболее универсально проявление дисперсионных межмолекулярных сил притяжения, так как они приблизительно постоянны для адсорбентов с поверхностью любой химической природы (так называемая неспецифическая адсорбция). Физическая адсорбция может быть вызвана электростатическими силами (взаимодействие между ионами, диполями или квадрупольными); при этом адсорбция определяется химической природой молекул адсорбтива (так называемая специфическая адсорбция). Значительную роль при адсорбции играет также геометрия поверхности раздела: в случае плоской поверхности говорят об

адсорбции на открытой поверхности, в случае слабо или сильно искривленной поверхности – об адсорбции в порах адсорбента.

В ходе физической адсорбции как процесса самопроизвольного происходит уменьшение общей энергии Гиббса системы *адсорбент – адсорбат* ( $\Delta G < 0$ ). С другой стороны, потеря части степеней свободы адсорбированной молекулой приводит к уменьшению энтропии адсорбата (изменение энтропии адсорбента условно принимается равным нулю):  $\Delta S < 0$ . На основании второго закона термодинамики  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , откуда следует, что  $\Delta H < 0$ , т. е. тепловой эффект физической адсорбции ( $Q_{\text{ф}} = -\Delta H$ ) положителен: физическая адсорбция всегда экзотермична. Численные значения тепловых эффектов невелики и находятся на уровне теплот конденсации (табл. 4). При физической адсорбции молекула может деформироваться, под влиянием индукционного и ориентационного эффектов может появиться или увеличиться ее дипольный момент, однако более глубокой перестройки молекулы не происходит, адсорбент и адсорбат остаются отдельными квантово-механическими системами. Поэтому физическая адсорбция не вызывает заметной активации молекул и не приводит к каталитическому ускорению процесса.

Более сложно и многообразно явление химической адсорбции, в ходе которой, как и в случае обычных химических реакций, валентные электроны поверхностных атомов и адсорбируемой молекулы вступают в обменные взаимодействия, приводящие к образованию единой квантово-механической системы – поверхностного химического соединения. Химическая адсорбция характеризуется большим тепловым эффектом  $Q_{\text{х}}$ , чем физическая, и меньшим равновесным расстоянием адсорбированной молекулы от поверхности (табл. 4). Поверхностные химические реакции, как и обычные, чаще всего активированы. Химическая адсорбция такого типа получила название *активированной*. Отличительные черты хемосорбции – необратимость, активированный характер. Между физической и химической адсорбцией существует множество промежуточных случаев (например, адсорбция, обусловленная образованием водородных связей).

Существует ряд признаков, характерных для хемосорбции. В первую очередь возможность хемосорбции определяется химической природой адсорбата и адсорбента. Вследствие малого радиуса действия и насыщенности сил химической связи хемосорбированные молекулы располагаются только непосредственно на поверхности адсорбента, поэтому химическая адсорбция всегда мономолекулярна. Если мономолекулярный слой заполнен, то хемосорбция

прекращается. Физическая адсорбция бывает многослойной (полимолекулярной).

Скорость хемосорбции сильно зависит от температуры и резко падает при ее понижении. Поэтому при низкой температуре часто преобладает физическая адсорбция. Признаком хемосорбции служит также отличие состава десорбируемых продуктов от состава исходных веществ. Например, оксид углерода, адсорбированный на оксидных адсорбентах, частично или полностью выделяется в виде  $\text{CO}_2$ , одновременно происходит изменение химического состава поверхностного слоя катализатора. Однако не всякая хемосорбция сопровождается химической реакцией.

В теории адсорбции различают *статику* (система *адсорбент – адсорбат* находится в термодинамическом равновесии) и *кинетику* (равновесия нет).

### ❖ Основные положения теории адсорбции газов и паров

Для единицы массы данного адсорбента химическое количество адсорбата, поглощенного при равновесии, является функцией двух переменных – давления и температуры:

$$a = f(P, T),$$

где  $a$  – химическое количество газа, адсорбированное 1 г адсорбента;  $P$  – давление;  $T$  – температура.

Графическую зависимость химического количества адсорбированного вещества от давления при постоянной температуре называют изотермой адсорбции. Так как, согласно определению, адсорбция протекает с уменьшением объема, величина адсорбции возрастает при увеличении давления. Основные типы изотерм адсорбции по С. Брунауэру представлены на рис. 5. Различия в представленных кривых связаны со структурой адсорбентов и характером взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью и друг с другом.

Для описания изотерм адсорбции I типа, которые наиболее типичны для промышленных адсорбентов, используют следующие уравнения:

– эмпирическое уравнение Фрейндлиха

$$a = AP^n, \tag{15}$$

где  $A, n$  – константы;

– уравнение Ленгмюра

$$a = \frac{a_m b P}{1 + b P}, \quad (16)$$

где  $a_m$  – предельная величина адсорбции, отвечающая полному заполнению поверхности мономолекулярным слоем адсорбата;  $b$  – константа уравнения, имеющая физический смысл константы равновесия.

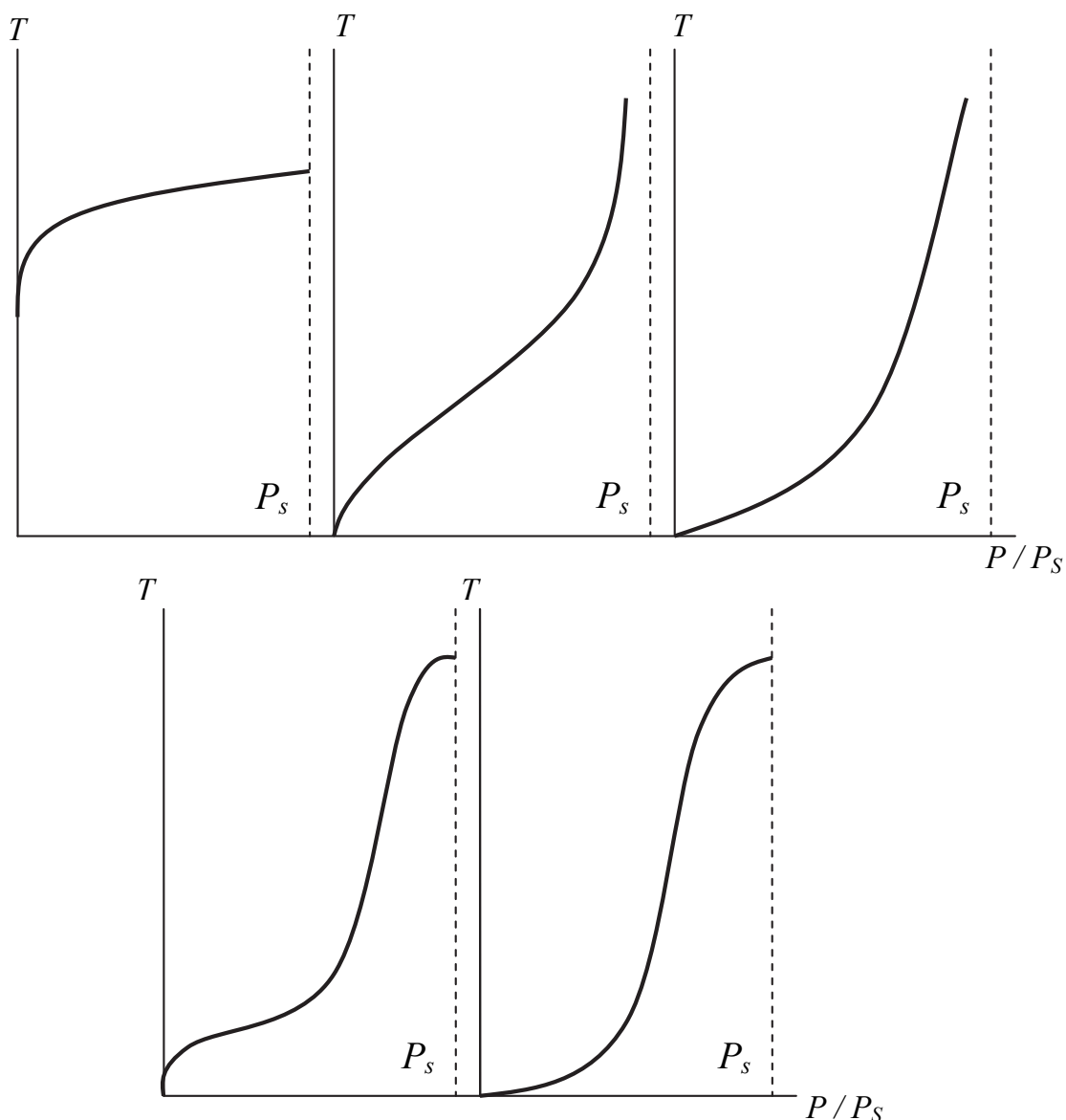


Рис. 5. Основные типы изотерм адсорбции по Брунауэру:  
 $P_s$  – давление насыщенных паров адсорбата при данной температуре

Уравнение Ленгмюра является первым теоретическим уравнением изотермы адсорбции и выведено в предположении, что адсорбция происходит в мономолекулярном слое на дискретных центрах однородной поверхности при отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом.

С помощью уравнений Брунауэра – Эммета – Тейлора (теория БЭТ) можно объяснить все типы изотерм адсорбции. Эта теория предполагает, что в полостях адсорбента, кроме первого слоя, по механизму конденсации могут образовываться второй и последующие слои. Простейшее уравнение БЭТ для полимолекулярной адсорбции на плоской поверхности записывается следующим образом:

$$a = \frac{a_m ch}{(1 - h)(1 - h + ch)}, \quad (17)$$

где  $h = P / P_S$ ;  $P_S$  – давление насыщенных паров адсорбата при данной температуре;  $c = c_0 \exp((Q - Q_L) / RT)$ ;  $c_0$  – константа уравнения;  $Q_L$  – теплота конденсации;  $Q$  – теплота адсорбции.

Данное уравнение широко используется для определения удельной поверхности твердых тел.

Существует еще один механизм, приводящий к дополнительной адсорбции адсорбтивов ниже их критической температуры на пористых адсорбентах при сравнительно высоких значениях  $P / P_S$ . Это – капиллярная конденсация. Если в поре образовался вогнутый мениск адсорбата, то в ней начинается конденсация при  $P / P_S < 1$ . Согласно уравнению Кельвина:

$$RT \ln \frac{P}{P_S} = \frac{2\sigma V}{r}, \quad (18)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение адсорбата;  $V$  – его молярный объем;  $r$  – радиус кривизны мениска.

### ❖ Адсорбенты, их состав, свойства, получение

Промышленный адсорбент – это, в первую очередь, адсорбент с развитой микропористостью. Активный уголь – самый распространенный микропористый адсорбент. Его синтезировали в начале XX в. и с тех пор он используется во многих процессах адсорбционной очистки газовых и жидких сред. Масштабы производства и применения активных углей, впрочем, как и других адсорбентов, растут из года в год. Активный уголь получают химическим «сверлением» практически любого углеродсодержащего сырья: древесины, ископаемого угля, торфа, полимерных материалов.

Процесс проводят в два этапа. Первый заключается в высокотемпературном нагреве сырья без доступа воздуха. При нагревании рвутся слабые связи: отщепляются молекулы воды, образуются летучие

низкомолекулярные соединения и аморфный углерод. Идут процессы разрушения структуры – «сверление». На втором этапе, называемым активацией, из потенциальных пор химически удаляют аморфный углерод, который более активен, чем углерод, входящий в каркас материала. Для этого полупродукт при высокой температуре ( $900^{\circ}\text{C}$ ) обрабатывают диоксидом углерода и водяным паром или при более низких температурах – расплавами и растворами некоторых неорганических веществ. В результате такой обработки из исходного углеродсодержащего материала образуется сложноажурная структура, состоящая из кристалликов углерода. Трещины в них и зазоры между ними образуют щелевидные и цилиндрические микропоры. Совокупность микропор двух типов образует зоны микропористости, протяженность которых составляет 10–60 нм. Поры между зонами микропористости имеют радиус от 1 до 100 нм и по ним осуществляется подвод вещества к микропорам.

Поверхность пор угля «вымощена» преимущественно нейтральными атомами углерода. Поэтому адсорбция на них почти нечувствительна к особенностям электронного строения молекул адсорбатов, которые адсорбируются тем лучше, чем больше молекулярная масса адсорбата. Так, в одних и тех же условиях пропан ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) поглощается углем в больших количествах, чем этан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), а этан намного больше, чем метан ( $\text{CH}_4$ ), и несколько больше, чем этилен ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Из смеси веществ уголь всегда будет преимущественно извлекать вещество с самой высокой молекулярной массой. Эта особенность и лежит в основе процессов, связанных с его применением.

Варьируя виды сырья, условия термической обработки, тип и условия активации, получают активные угли с разной степенью развития пор вообще и микропор в частности: ультрамикропористые для адсорбции газов, умеренно микропористые для адсорбции паров и сравнительно широкопористые для поглощения крупных молекул, молекулярных образований и даже бактерий из растворов (адсорбцией бактерий объясняется, в частности, долгая сохранность воды в деревянных сосудах с обожженными стенками). Разумеется, размер пор подбирают так, чтобы адсорбирующиеся молекулы могли в них проникать.

Но это не единственная причина производства углей, как и других адсорбентов, с различными наборами пор. Вторая причина состоит в следующем. Чем мельче поры, тем больше наложение сил противоположных стенок и сильнее адсорбция. Но тем труднее протекает обратный процесс – десорбция. И если в каком-то технологическом процессе нужно осуществить обе операции (а таких процессов большинство),

приходится прибегать к компромиссу: использовать более слабый и, следовательно, более широкопористый адсорбент.

Вторым синтетическим адсорбентом на промышленном рынке стал силикагель; он появился в 20-х гг. XX в. Первые четыре буквы этого адсорбента говорят о его химической основе, последние – о структуре. Он представляет собой затвердевший студень – гель кремниевой кислоты (латинское название кремния – *силициум*). Технология получения силикагеля сводится к его осаждению из растворов силикатов. Его синтезируют путем смешения соли слабой кремниевой кислоты с сильной неорганической кислотой. Продуктом синтеза является кремниевая кислота, которая, отщепляя воду, образует водонерастворимую поликремниевую кислоту. С течением времени полимерные частицы собираются в капли, имеющие размер 2–20 нм, и форму, близкую к сферической. Такие капли называют глобулами. Каждая гранула силикагеля представляет собой множество слипшихся глобул, упакованных так, как показано на рис. 6. Поры, в которых протекает адсорбция, – это пространство между глобулами. Изменяя температуру и кислотность среды, получают глобулы разного размера и с разной взаимной упаковкой, что отвечает адсорбентам с разной структурой.

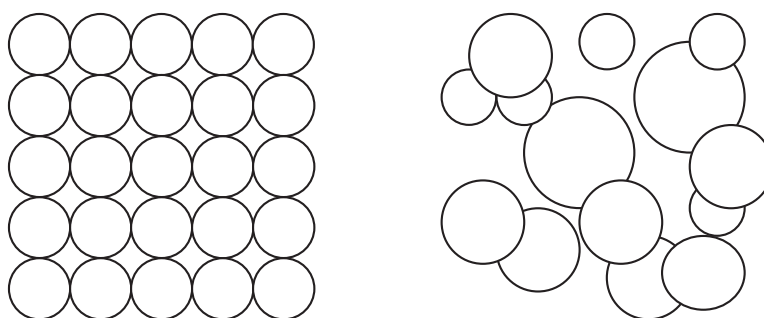
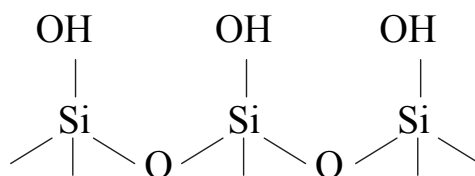


Рис. 6. Модели структуры силикагелей

Поверхность глобул, обращенная в пространство пор, имеет вид гребенки из групп  $\text{—OH}$ . Она выстлана остатками кремниевой кислоты, из которой был получен адсорбент:



Заряд групп  $(\text{Si—OH})_n$  положительный. Поэтому в целом электронейтральная глобула силикагеля имеет положительно заряженную поверхность. Адсорбция на силикагеле, следовательно, небезразлична



к наличию в молекулах адсорбатов тех или иных электронных неоднородностей.

Рассмотрим структуры двух молекул: воды и этилена. Первая из них – диполь. Она имеет отстоящие друг от друга на некотором расстоянии отрицательный и положительный заряды. Для второй молекулы характерно периферийное облако  $\pi$ -электронов, обусловленное двойной связью молекулы. Периферийные отрицательные заряды имеют молекулы многих веществ: азота, диоксида углерода, ароматических углеводородов, эфиров, кетонов и т. п. Отрицательный заряд диполя и отрицательно заряженные  $\pi$ -электроны способны взаимодействовать с поверхностным положительным зарядом силикагеля, и адсорбция этих веществ на нем будет протекать лучше, чем на угле. Активный уголь почти не адсорбирует воду. Силикагель, из-за наличия заряда поверхности, – один из лучших адсорбентов-осушителей. Молекулы парафиновых углеводородов не имеют периферийных электронов, и на силикагелях они адсорбируются в том же порядке, что на углях: пропан лучше этана, этан лучше метана. Но любой олефиновый углеводород, имеющий, подобно этилену,  $\pi$ -электроны, будет адсорбироваться на силикагеле лучше, чем углеводород парафинового ряда с тем же числом атомов углерода в молекуле. В частности, этилен лучше, чем этан. Управляя зарядом поверхности в ходе синтеза, можно изменять селективность адсорбции и осуществлять процессы, которые были бы невозможны, если использовать только адсорбенты с нейтральной, как у угля, поверхностью.

*Цеолиты* – самые молодые промышленные адсорбенты, хотя минералы цеолитов давно известны геологам и поразили их воображение тем, что при нагревании интенсивно выделяли воду. Их называли «кипящими камнями». (Греческие корни *цео-* и *-лит* лежат в основе слов «кипение» и «камень»). По своему химическому строению цеолиты подобны глинам – алюмосиликатам легких металлов.

Особенности адсорбции на цеолитах были изучены английским физико-химиком Мак-Беном в 20-х гг. XX в. Они были столь необычными, что, казалось, отрицали известную основную закономерность физической адсорбции, которая гласит: вещество адсорбируется тем лучше, чем больше молекулярная масса его молекул. Цеолиты же хорошо поглощали мелкие молекулы, но совершенно не адсорбировали вещества с крупными и, следовательно, тяжелыми молекулами.

Расшифровку особенностей адсорбции на цеолитах выполнили английские физико-химики. Из работ Брека, Баррера, а затем и других ученых следовало, что кристаллы цеолитов имеют жесткую



упорядоченную трехмерную решетку. Чередование атомов алюминия, кремния и кислорода в ней образует ажурный остов, ячейки-полости которого сообщаются между собой и заполнены водой (рис. 7). В вершинах октаэдров 1 расположены структурообразующие атомы. Ребра октаэдров и призм 2 – это условное изображение связей, соединяющих атомы отдельных октаэдров. Полости 3 в исходном цеолите заполнены водой. После удаления воды, например, в результате нагрева, полости освобождаются и становятся пригодными для адсорбции многих молекул.

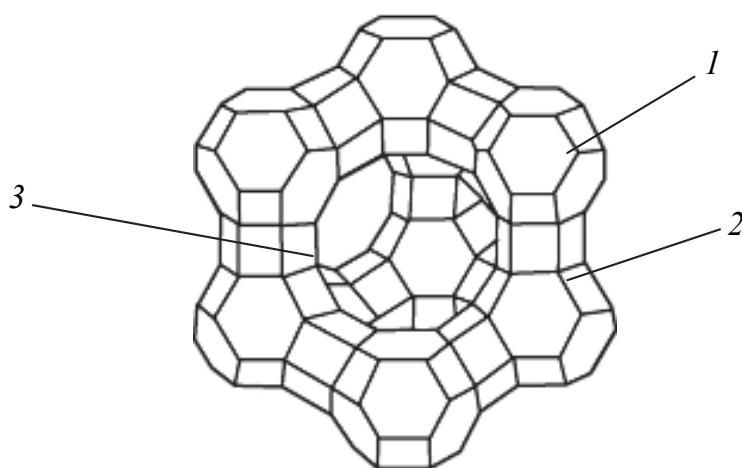


Рис. 7. Модель структуры цеолита:  
1 – октаэдры; 2 – призмы; 3 – полости

Диаметр полостей цеолита, структура которого показана на рис. 7, составляет 1,1 нм; «окон», соединяющих полости, – 0,9 нм. Естественно, в таком цеолите будут адсорбироваться только те вещества, молекулы которых меньше 0,9 нм. Более крупные молекулы в него просто не проникнут. В этом и состоит суть явления, которое получило название *молекулярно-ситового эффекта*.

В любом адсорбенте имеются поры, размеры которых исключают адсорбцию в них тех или иных веществ. Особенность цеолитов заключается в том, что они имеют только такие и никакие другие поры. Молекулярно-ситовой эффект в них проявляется, тогда как в других адсорбентах он замаскирован адсорбцией «нежелательных» молекул в иных, более крупных порах. Молекулярно-ситовое разделение является еще одним способом управления селективностью в адсорбционных системах и лежит в основе многих технологических процессов, связанных с применением адсорбентов.

Вследствие таких уникальных ситовых свойств цеолиты долгое время называли молекулярными ситами. В настоящее время на рынке

адсорбентов появились углеродные молекулярные сита, а в лабораториях исследователей имеются силикагелевые молекулярные сита. Свойство сита придает адсорбенту высокая однородность пор. Во всех прочих отношениях углеродные и силикагелевые молекулярные сита подобны своим неситовым аналогам.

Но, утратив исключительность, цеолиты сохранили лидерство. Этим они в первую очередь обязаны химической пластичности алюмосиликатов. Вещества этого класса образуют множество соединений, отличающихся соотношением образующих их элементов и, следовательно, структурой. В природе удалось обнаружить, а в лабораториях синтезировать цеолиты с разным размером и разной конфигурацией полостей и окон. Кроме цеолита, структура которого показана на рис. 7, промышленное значение для адсорбции имеет цеолит с «базовым» окном 0,4 нм.

Цеолиты, как уже отмечалось, – алюмосиликаты легких металлов. Небольшие по размерам катионы их расположены внутри полостей, преимущественно в оконных «проемах». Число катионов, входящих на одну полость, достигает двенадцати. В результате поверхность полости цеолита приобретает сильный положительный электростатический заряд, намного более сильный, чем заряд на поверхности силикагеля. Поэтому цеолиты в большей степени, чем силикагели, способны предпочтительно адсорбировать вещества, молекулы которых имеют заряды и неравномерное распределение электронной плотности. Уголь лучше адсорбирует этан, чем этилен; силикагель – этилен, чем этан, но пропан на силикагеле поглощается в больших количествах, чем этилен. Цеолиты же поглощают этилен лучше, чем этан и пропан. Триада адсорбентов, таким образом, является в руках технолога очень сильным средством управления адсорбционным процессом.

Расположение катионов в «проемах» окон является всего лишь их предпочтительной локализацией. Фактически же они обладают известной свободой и могут перемещаться по структуре адсорбента. С этим свойством связана еще одна особенность цеолитов: они являются материалом, способным к ионному обмену.

Методы промышленного синтеза цеолитов основаны на кристаллизации алюмосиликата желаемого состава из раствора, содержащего оксид кремния и гидроксиды алюминия и натрия. В настоящее время количество синтезированных форм цеолитов примерно равно семи десяткам. В их число входят цеолиты – аналоги природных форм и цеолиты, не имеющие аналогов в природе.

В ходе синтеза цеолит получают в виде кристаллического порошка, размеры частиц которого составляют 1–10 мкм. В порошок вводят глину и из смеси формуют гранулы цеолитов диаметром 1–4 мм. Примерно такой же размер имеют гранулы других адсорбентов: угля, силикагеля. Поры – зазоры между частицами цеолита и глины – образуют систему транспортных мезо- и макропор в гранулах цеолита. В кристалликах порошка имеются только микропоры: полости и окна.

Синтез столь большого числа форм цеолитов был связан с собственными потребностями науки, которую можно назвать синтетической химией цеолитов. Некоторые формы нашли применение в адсорбции, другие – в катализе. Подавляющая часть мирового производства цеолитов ориентирована на цеолиты-катализаторы.

### ❖ **Области применения адсорбционной техники**

Адсорбционные методы широко распространены в промышленности для очистки газов. Их применение позволяет вернуть в производство ряд ценных соединений. При концентрациях примесей в газах более 2–5 мг/м<sup>3</sup> очистка оказывается даже рентабельной. Основным недостатком адсорбционного метода заключается в большой энергоёмкости стадий десорбции и последующего разделения, что значительно осложняет его применение для многокомпонентных смесей.

Основными промышленными адсорбентами являются активированные угли, модифицированные и немодифицированные сложные оксиды. К классу оксидных адсорбентов относят оксиды алюминия и других металлов, силикагели, цеолиты.

Следует отметить эффективность очистки на активированных углях сотовой (ячеистой) структуры, обладающих улучшенными гидравлическими характеристиками. Такие сорбенты могут быть получены нанесением определенных композиций с порошком активного угля (АУ) на вспененную синтетическую смолу или вспениванием смеси заданного состава, содержащей АУ, а также выжиганием наполнителя из смеси, включающей АУ вместе со связующим.

Можно выделить следующие основные способы осуществления процессов адсорбционной очистки:

- после адсорбции проводят десорбцию и извлекают уловленные компоненты для повторного использования; таким способом улавливают различные растворители, сероуглерод в производстве искусственных волокон и ряд других примесей;

– после адсорбции примеси не утилизируют, а подвергают термическому или каталитическому дожиганию; этот способ применяют для очистки отходящих газов химико-фармацевтических и лакокрасочных предприятий, пищевой промышленности и ряда других производств; данная разновидность адсорбционной очистки экономически оправдана при низких концентрациях загрязняющих веществ и (или) многокомпонентных загрязнителей;

– после очистки адсорбент не регенерируют, а подвергают, например, захоронению или сжиганию вместе с прочно хемосорбированными веществами; этот способ пригоден при использовании дешевых адсорбентов.

Для десорбции примесей используют нагревание адсорбента, вакуумирование, продувку инертным газом, вытеснение примесей более легко адсорбирующимся веществом, например водяным паром. В последнее время особое внимание уделяют десорбции примесей путем вакуумирования, при этом их часто удается легко утилизировать. Повысить технико-экономические показатели существующих процессов можно также путем оптимальной организации стадии десорбции, например, за счет программированного подъема температуры.

На явлении адсорбции основаны многие способы очистки воздуха от вредных примесей, воды, а также сахарных сиропов при сахароварении, фруктовых соков и других жидкостей в пищевой промышленности, отработанных смазочных масел. Удаление влаги как вредной примеси из газов и жидкостей с помощью твердых адсорбентов – одна из важных задач адсорбционной техники.

На адсорбционных процессах основано тонкое разделение смесей веществ и выделение из сложных смесей определенных компонентов. Например, разделение изомеров алканов с целью получения нормальных углеводородов для производства ПАВ, разделение нефти при производстве моторного топлива. Для газовых смесей адсорбционные методы разделения используют при получении воздуха, обогащенного кислородом (вплоть до почти чистого  $O_2$ ); во многих случаях эти методы успешно конкурируют с ректификационным.

Наибольшее распространение получили адсорбционные методы извлечения из отходящих газов органических соединений, в том числе хлорорганических. Это связано с высокой эффективностью процесса очистки газов (95–99%), отсутствием химических реакций образования вторичных продуктов, быстрой окупаемостью рекуперационных установок (обычно 2–3 года) благодаря повторному использованию растворителей и длительным (до 10 лет) сроком службы активных углей.

Ведутся активные работы по адсорбционному извлечению из газов оксидов серы и азота. Так, запатентованы технологические процессы удаления из отходящих газов топочных агрегатов, работающих на природных видах топлива, оксидов серы, азота, соединений ртути и летучей золы. Указанные процессы проводят с использованием сорбента на основе оксидов марганца. Адсорбенты подают в поток очищаемого газа, сорбируют примеси и выводят из систем газоочистки с целью их регенерации для повторного использования. Предложен технологический процесс очистки отходящих газов промышленных топочных агрегатов с псевдоожиженным слоем топлива от  $\text{CO}_2$  с применением в качестве сорбента  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Отмечено, что такая система газоочистки обеспечивает возможность сорбции  $\text{CO}_2$  при высоких температурах, а используемая в этих процессах известь может быть регенерирована и многократно использована для очистки отходящих газов. Применение этой технологии целесообразно для случаев использования в качестве топлива каменного угля, биомассы и нефтяного кокса.

Согласно литературным данным, возможна адсорбция  $\text{SO}_2$  на гранулированных активированных углях и активированных углеродных волокнах (АУВ), импрегнированных  $\text{NH}_3$ .

Быстро развивающаяся область применения адсорбционной техники – медицина, где она служит для извлечения вредных веществ из крови (метод *гемосорбции*) и других физиологических жидкостей. Высокие требования к стерильности ставят очень трудную задачу подбора подходящих адсорбентов. К ним относятся специально приготовленные активные угли.

Одним из направлений усовершенствования адсорбционных методов очистки является разработка новых модификаций адсорбентов, обладающих повышенной термической и механической прочностью.

Основными требованиями к адсорбентам являются следующие:

- большая адсорбционная емкость, т. е. они должны представлять собой дисперсные тела с большой удельной поверхностью или с большим объемом пор;
- химическая природа поверхности должна обеспечивать эффективную адсорбцию веществ в данных условиях;
- химическая и термическая стойкость;
- регенерируемость;
- доступность.

Наибольшее распространение получили активные угли, ксерогели некоторых оксидов (силикагели, алюмогели и др.), цеолиты; из непо-

ристых адсорбентов – технический углерод (сажа) и высокодисперсный  $\text{SiO}_2$  (аэросил, «белая сажа»).

Существует множество технологических приемов проведения адсорбционных процессов. Широко распространены циклические (периодические) установки с неподвижным слоем адсорбента, основной узел которых – один или несколько адсорберов, выполненных в виде полых колонн, заполняемых гранулированным адсорбентом. Газовый (или жидкостной) поток, содержащий адсорбируемые компоненты, пропускается через слой адсорбента до проскока. После этого адсорбент в адсорбере регенерируют, а газовый поток направляют в другой адсорбер. Регенерация адсорбента включает ряд стадий, из которых основная – десорбция, т. е. выделение ранее поглощенного вещества из адсорбента. Десорбцию проводят нагреванием, сбросом давления в газовой фазе, вытеснением (например, острым водяным паром) или комбинацией этих методов. Так как время адсорбции и регенерации не совпадает, подбирают такое число одновременно работающих и регенерируемых адсорберов, чтобы в целом процесс шел непрерывно.

По техническим и экономическим соображениям регенерацию не доводят до конца. Поэтому рабочая емкость адсорбента равна разности между максимальным количеством адсорбата, поглощенного при данных условиях адсорбции, и количеством адсорбата, остающегося в адсорбенте после регенерации.

Возможны два варианта проведения процесса адсорбции:

1) целевой продукт адсорбируется из газового потока практически полностью, и тогда он содержится в десорбате, откуда его извлекают тем или иным способом;

2) целевой продукт адсорбируется хуже, чем другие компоненты газовой смеси, и тогда он содержится в выходящем газовом потоке.

По первому варианту работают, например, рекуперационные установки на вязкозных производствах, улавливающие из отходящих газов и возвращающие в цикл  $\text{CS}_2$ . Производительность таких установок достигает сотен тысяч метров кубических очищаемого газа в час; адсорбент – активный уголь с микропорами, т. е. уголь, в котором теплота адсорбции равна 20–25 кДж/моль. Это значение соответствует не слишком крутой изотерме, что обеспечивает хорошие условия регенерации. Такие угли называют *рекуперационными*. Десорбцию осуществляют острым водяным паром. Для экономии энергии холодные и газовые горячие потоки пропускают через теплообменники.

Очень важна осушка газов и жидкостей, например нефтяных газов перед их переработкой или природных газов перед транспортировкой;



адсорбенты – силикагель или цеолиты. Десорбцию осуществляют нагреванием. Так как десорбция цеолита связана с большими энергозатратами, применяют комбинированный адсорбент: основную массу влаги поглощают легко регенерируемым силикагелем, а глубокую досушку осуществляют цеолитом.

При тепловой регенерации полный цикл включает адсорбцию, нагрев адсорбента, его десорбцию и охлаждение. Большое число стадий обуславливает низкую интенсивность и высокую энергоемкость процесса. Поэтому широкое распространение получили так называемые короткоцикловые установки, весь цикл в которых занимает несколько минут. В них газ подается в адсорбер под значительным давлением, которое затем сбрасывается, и происходит десорбция. Весь процесс осуществляется почти изотермически (отклонение от изотермичности вызывается только выделением теплоты адсорбции и поглощением теплоты при десорбции). Стадии цикла: адсорбция, сброс давления, десорбция, подъем давления. Такой цикл характерен, в частности, для установки с цеолитом для получения воздуха, обогащенного кислородом.

В установках с движущимся слоем адсорбента (в так называемых гиперсорберах) последний под действием силы тяжести медленно опускается, выводится из нижней части адсорбера и попадает в так называемый эрлифт, представляющий собой вертикальную трубу, параллельную адсорбционной колонне. По этой трубе снизу вверх движется поток воздуха, который поднимает зерна адсорбента в верхнюю часть колонны. Перерабатываемый газовый поток поступает в среднюю часть адсорбера и движется вверх противотоком к адсорбенту. В верхней части колонны непрерывно происходит адсорбция, в нижней – регенерация адсорбента.

В установках с псевдоожиженным («кипящим») слоем адсорбента газовый поток, поступающий в адсорбер снизу, приводит адсорбент во взвешенное состояние. В случае эксплуатации адсорбера с псевдоожиженным слоем адсорбента загрязняющий компонент адсорбируется на частицах, суспендированных в потоке очищаемого газа, создающего взвешенный слой. Частицы сорбента перетекают в десорбер, где регенерация также происходит в псевдоожиженном слое, а затем возвращаются в адсорбер. При этом резко увеличивается эффективность массообмена между адсорбентом и газом и сокращается длительность адсорбции и десорбции. Такие установки имеют высокую производительность. Основные преимущества адсорберов с псевдоожиженным слоем – меньшее гидравлическое сопротивление (по



сравнению с движущимся слоем адсорбента), а также улучшенные условия процессов адсорбции – десорбции. Их широкому распространению препятствуют высокие требования, предъявляемые к механической прочности зерен адсорбента, так как недостаточная прочность обуславливает значительные потери адсорбента вследствие его истирания и уноса из аппарата.

В последние годы все более широкое применение получают волокнистые сорбционно-активные материалы. Мало отличаясь от гранулированных адсорбентов своими емкостными характеристиками, они значительно превосходят их по ряду других показателей. Например, их отличает более высокая химическая и термическая стойкость, однородность пористой структуры, значительный объем микропор и более высокий коэффициент массопередачи (в 10–100 раз больше, чем у сорбционных материалов). Установки, в которых используются волокнистые материалы, занимают значительно меньшую площадь. Масса адсорбента при использовании волокнистых материалов меньше, чем при использовании АУ, в 15–100 раз, а масса аппарата – в 10 раз. Сопротивление слоя не превышает при этом 100 Па.

Создание эффективных сорбционных материалов возможно путем целенаправленного регулирования их химического, фазового состава и пористой структуры.

## Лекция № 5



# ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА АДсорбЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ

Промышленные адсорбенты и катализаторы преимущественно являются пористыми. Доля общего объема твердого тела, приходящаяся на объем пор, называется *пористостью*, которая оказывает большое влияние на скорость каталитической реакции. Величины, характеризующие объем пор, объединяются понятием пористой структуры (в работах зарубежных авторов пористую структуру называют текстурой или макроструктурой), т. е. пористая структура – понятие собирательное. В это понятие входят такие характеристики, как радиус пор  $r$  и их форма, поверхность  $S$ , распределение пор по радиусу. Пористая структура является одной из основных характеристик катализатора и обеспечивает его высокую удельную поверхность, т. е. площадь поверхности твердого тела, приходящуюся на единицу его массы. Как правило, твердые адсорбенты и катализаторы пронизаны лабиринтом пор. Распределение пор по радиусу может быть таким, что часть поверхности недоступна для молекул из-за их размера. Кроме того, скорость реакции может уменьшаться вследствие затруднения диффузии молекул внутрь пор. Стенки пор, уходящих от внешней поверхности в глубь зерна катализатора или адсорбента, образуют так называемую внутреннюю поверхность, которая составляет основную долю общей поверхности.

В табл. 5 приведены значения удельной поверхности некоторых катализаторов, адсорбентов и носителей катализаторов. Удельная поверхность зависит от многих параметров: от условий получения пористого материала, природы исходных реагентов, температуры обработки и других.

Адсорбенты и катализаторы по характеру пористой структуры можно разделить на два типа: губчатые и ксерогели (корпускулярные). Первые представляют собой сплошное твердое тело, пронизанное конусными, цилиндрическими и бутылкообразными порами, образовавшимися при выделении из этого тела летучих или растворимых продуктов в результате сушки или обработки агрессивными жидкостями и газами (выщелачивание, восстановление, обжиг). К губчатым структурам относятся пористые стекла, восстановленный

оксид железа, пленки красок и другие. Пористая структура ксерогелей описывается глобулярной моделью, согласно которой твердое вещество состоит из соприкасающихся или сросшихся частиц; поры представляют собой пустоты между ними.

Таблица 5

**Значения удельной поверхности некоторых катализаторов,  
адсорбентов и носителей**

Катализатор, носитель	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Железный (для синтеза NH <sub>3</sub> )	0,6
Fe + 10 мас. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,0
ZnO	1,6
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , прогретый при 750°C	145,0
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , прогретый при 660°C	215,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> (рентгеноаморфный)	400,0
Активированный уголь	800,0
Силикагель КСМ	560,0

Можно выделить и третий класс – класс смешанных структур, в котором комбинируются оба вида пор. Примеры различных пористых структур приведены в табл. 6.

Таблица 6

**Примеры материалов различной пористой структуры**

Корпускулярные структуры	Губчатые структуры	Смешанные структуры
Глинистые минералы	Пористые стекла	Активированный уголь
Пористые кристаллы		
Сажа	Восстановленный оксид железа	
Гидроксиды и оксиды Al, Mg, Fe		
Графит	Корродированные материалы	Порошки из частиц, пронизанных губчатыми порами
Ксерогели		
Кристаллические порошки	Пленки красок	
Напыленные пленки		
Песок, грунты	Сильно спеченные корпускулярные структуры	
Бумага		

Различные физические методы исследования, и прежде всего электронная микроскопия, позволили установить, что многие катализаторы имеют глобулярную структуру. Такие пористые тела содержат соединенные друг с другом полости с изменяющимися формой и размером. Эти полости могут рассматриваться как извилистые каналы переменного сечения с чередующимися расширениями (полости пор) и сужениями (горла пор). В глобулярных системах определяющими являются два главных параметра: размер глобул и плотность упаковки. Непосредственно измеряемые характеристики пористого тела (удельная поверхность, объем и размер пор), а также различные свойства (адсорбционные, диффузионные, механические, капиллярные и другие) являются функцией этих двух параметров.

В простейшем случае структуру считают монодисперсной, т. е. образованной частицами одинакового радиуса  $r_1$  (рис. 8, *а*). Широко распространена также бидисперсная структура (рис. 8, *б*). Зерно катализатора состоит из пористых вторичных частиц с радиусом  $r_2$ , состоящих из плотных первичных частиц с радиусом  $r_1$ . Если диапазон размеров широк и нельзя выделить преобладающие величины, то структуру катализатора называют мультидисперсной (полидисперсной). Примерами корпускулярных структур являются гидроксиды и оксиды алюминия, железа, магния, а также бумага, песок, грунты, сажа, графит, глинистые минералы (табл. 6).

При получении катализаторов и адсорбентов в промышленных условиях трудно создать как монодисперсную, так и строго бидисперсную структуру.

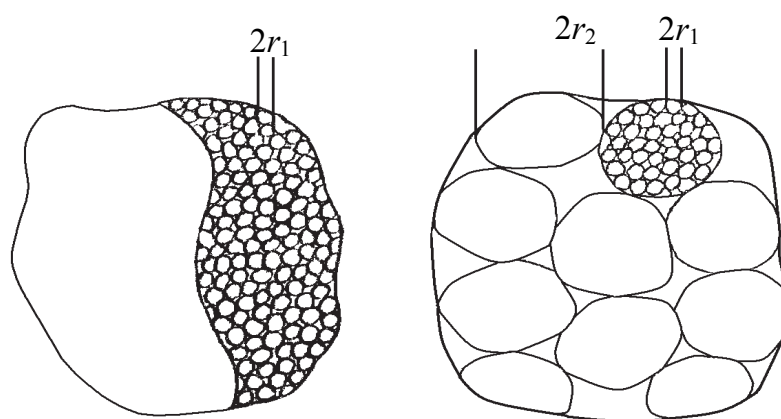


Рис. 8. Зерно катализатора  
монодисперсной (*а*) и бидисперсной (*б*) структуры

О монодисперсной структуре, например, можно говорить только в статическом смысле, ибо помимо глобул одинакового размера,

составляющих большинство и определяющих характер структуры, всегда имеется некоторый диапазон размеров глобул (радиусов пор). В табл. 7 приведены средние размеры пор для различных промышленных катализаторов и адсорбентов.

Таблица 7

**Характеристика пористой структуры некоторых катализаторов и адсорбентов**

Катализатор	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, нм
Никелевый для гидрирования	0,90	260–250	2–10
Железный для синтеза аммиака	0,30	7–10	20–100
Ванадиевый для окисления SO <sub>2</sub> после насыщения (БАВ)	0,40–0,50	8–10	70–100
Оксидно-железный для окисления SO <sub>2</sub>	0,30–0,40	3–5	200–400
Железно-хромовый среднетемпературный для конверсии СО	0,60	20–25	25–250
Цинкхромалюминиевый низкотемпературный для конверсии СО	0,50	50–70	2–50
Мелкосферический адсорбент марки СХ-2 (фракция 0,15–0,50 мм)	1,85	102	36,4
Силикагель КСС	0,65	630	2,0
Силикагель КСК	0,99	330	6,0

В процессе формирования текстуры мультидисперсного катализатора образуется непрерывный спектр размеров пор, однако большая их часть группируется вокруг какого-либо наиболее вероятного радиуса, который обычно и принимают за основную количественную характеристику структуры. Наличие пор различного радиуса позволяет создать оптимальный по своей структуре катализатор или адсорбент. Крупные поры способствуют достаточной скорости транспортировки реагентов к тонким порам и обратной диффузии продуктов реакции, а более мелкие поры дают соответствующий вклад в образование развитой поверхности. Смещение в сторону меньших размеров пор приводит к увеличению их поверхности, но одновременно с этим резко уменьшается степень использования последней и, соответственно, понижается активность катализатора. Аналогично снижается активность катализатора при смещении оптимального размера пор в сторону его увеличения, так как при этом уменьшается величина поверхности  $S_{уд}$ .

Пористые материалы классифицируют не только по геометрии пор, но и по их размерам. Деление, предлагаемое тем или иным автором, является чисто условным. Так, согласно Дубинину, существует 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;
- микропоры с радиусом менее 1,5 нм.

Основными признаками для отнесения адсорбентов к тому или иному типу структуры является характер их изотермы адсорбции.

Измерения изотермы адсорбции производятся весовым либо объемным методом. Весовой метод имеет практическое преимущество перед объемным, так как измерение величины адсорбции сводится к определению массы адсорбата в зависимости от его давления над адсорбентом.

На рис. 10 приведены типичные изотермы адсорбции пара одного и того же вещества на адсорбентах одной химической природы с мелкими (кривая 1), средними (кривая 2) и крупными (кривая 3) порами.

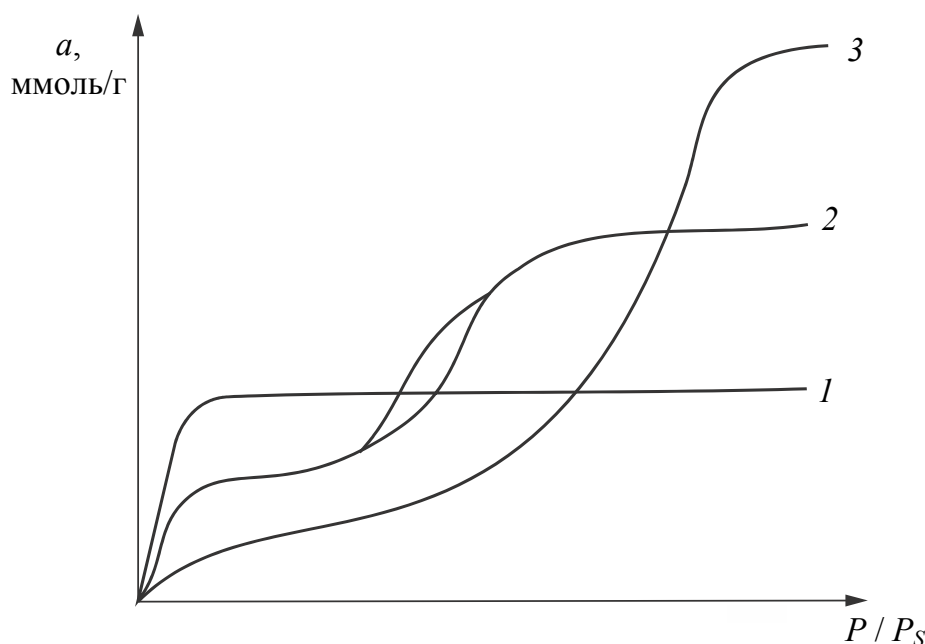


Рис. 9. Типичные изотермы адсорбции на мелкопористом (1), среднепористом (2); крупнопористом (3) адсорбентах

Как видно из рис. 9, при низких давлениях адсорбата наиболее активным является мелкопористый адсорбент с большой удельной поверхностью. Среднепористый адсорбент лучше, чем тонкопористый

и крупнопористый, адсорбирует при средних относительных давлениях. Адсорбент с крупными порами проявляет наибольшую адсорбционную способность при больших давлениях, а также к веществам с большими размерами молекул.

Соотношение между равновесным давлением  $P$  и радиусом поры  $r_{\text{п}}$  количественно описывается уравнением Кельвина:

$$\ln \frac{P}{P_S} = - \frac{2\sigma V_{\text{ML}} \cos \varphi}{r_{\text{п}} RT}, \quad (19)$$

где  $P$  – равновесное давление адсорбата;  $P_S$  – давление насыщенного пара адсорбата;  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости;  $V_{\text{ML}}$  – молярный объем адсорбата в жидком состоянии;  $\varphi$  – угол смачивания между твердым веществом и жидкостью;  $r_{\text{п}}$  – радиус поры;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Подставив в (19) константы азота, получим уравнение

$$\ln \frac{P}{P_S} = - \frac{0,977 \text{ нм}}{r_{\text{п}}}.$$

Радиусу широкой части поры  $r_{\text{п}2}$  соответствует большее равновесное давление  $P_2$ . Если после завершения адсорбции, т. е. после заполнения всего объема поры, понижением давления начать десорбцию, то опорожнение поры будет происходить только при меньшем давлении, чем равновесное  $P_1$ , соответствующее радиусу  $r_{\text{п}1}$ . Так как  $r_{\text{п}1} < r_{\text{п}2}$ , из уравнения Кельвина следует, что  $P_1 < P_2$ , и десорбция произойдет только при более низком давлении, чем конденсация в поре. По десорбционной ветви изотермы с помощью уравнения Кельвина можно вычислить радиус отверстия поры. При точном расчете следует учесть, что после удаления адсорбата, сконденсированного в поре, стенки поры еще покрыты мономолекулярным адсорбционным слоем. Истинный радиус поры в этом случае на толщину адсорбционного слоя больше значения  $r_{\text{п}}$ , вычисленного описанным методом.

Вид петли гистерезиса позволяет сделать дополнительные заключения о форме пор. Крутой спуск десорбционной ветви соответствует практически одинаковым радиусам отверстий пор, а пологий спуск адсорбционной ветви указывает на широкий спектр значений этих радиусов.

Конденсация пара начинается раньше всего в более мелких порах твердого тела, а поры больших радиусов будут заполняться по мере увеличения давления пара, т. е. при данном давлении пара заполняются только поры определенного размера. На этом принципе основан расчет



радиусов пор адсорбента по экспериментальным данным зависимости количества поглощаемого вещества от его давления при данной температуре (по так называемой изотерме адсорбции). При определении размера пор необходимо провести адсорбцию до относительного давления, равного единице, и десорбцию, а затем использовать для расчета десорбционную ветвь петли гистерезиса данной изотермы. Каждая точка изотермы адсорбции дает значение адсорбированного количества адсорбата  $a$  при относительном давлении пара  $P / P_S$ . Умножая величину  $a$  на  $V_{ML}$ , находят объем пор; подставляя в уравнение Кельвина соответствующие значения, определяют  $r_{п}$ .

Из изотерм адсорбции  $V_{адс} = f(P)$  можно получить так называемую структурную кривую  $V_{адс} = f(r_{п})$ . На рис. 10 структурная кривая 1 представлена в координатах  $V_{адс} = f(r_{п})$ . Первая производная структурной кривой дает кривую распределения объема пор по их радиусам:  $dV / dr_{п} = f(r_{п})$ . В примере, представленном на рис. 11, наибольшая доля пор приходится на радиус около 3 нм. Обработка изотерм физической адсорбции с помощью уравнения Кельвина позволяет определить радиус пор в пределах 1,5–30 нм.

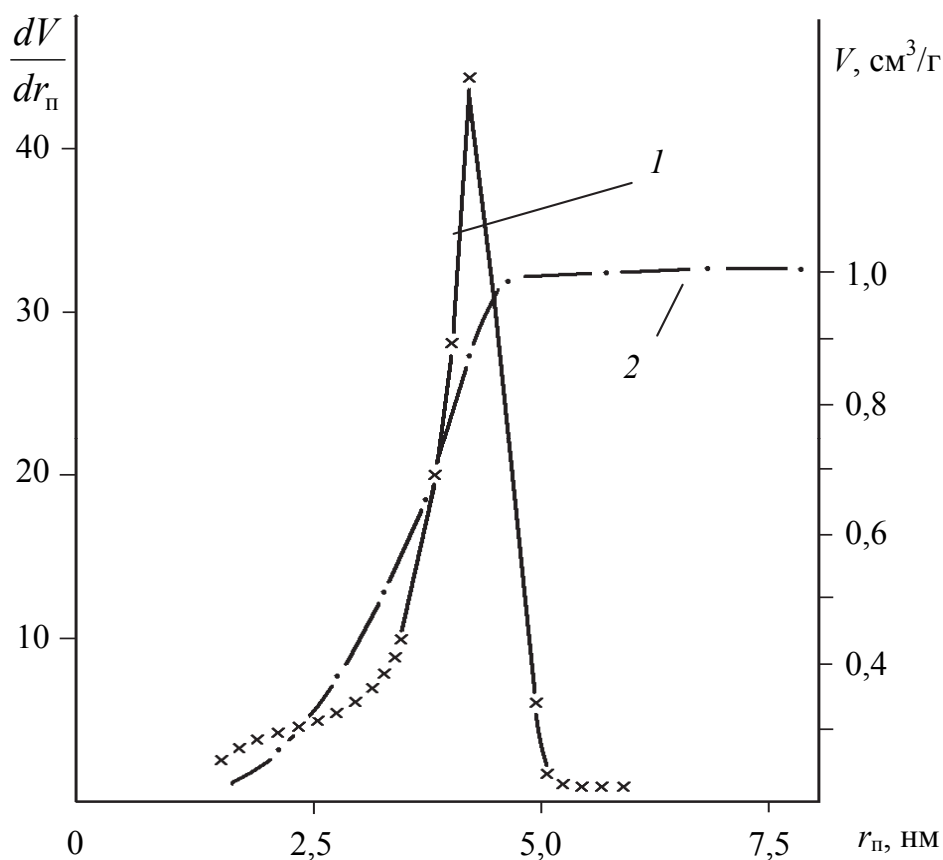


Рис. 10. Структурная кривая (1) и кривая распределения объема пор (2) катализатора  $Al_2O_3 / Cr_2O_3$

Пористую структуру адсорбентов и катализаторов, поверхность которых не смачивается ртутью, исследуют также ртутной порометрией на поромерах низкого и высокого давления. Поромер низкого давления предназначен для вакуумирования образцов, заполнения их ртутью и определения объема наиболее крупных пор. Поромер высокого давления позволяет определять поры с радиусом от 2,5 нм. При низком давлении 0,1 мПа определяют поры с радиусом от 7,5 до 7500 нм. По этому методу измеряют объем ртути, вдавленной в поры при определенном давлении, которое связано с радиусом пор соотношением

$$P = -\frac{2\sigma \cos \varphi}{r_{\text{п}}}.$$

Оба описанных метода измерений радиуса пор и объемов пор хорошо дополняют друг друга. Так, на рис. 11 показана функция распределения объема пор для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученная в области микропор по низкотемпературной адсорбции с помощью формулы Кельвина, а макропоры были измерены ртутным порометром. Как и многие пористые катализаторы,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет два максимума на кривой распределения объема пор.

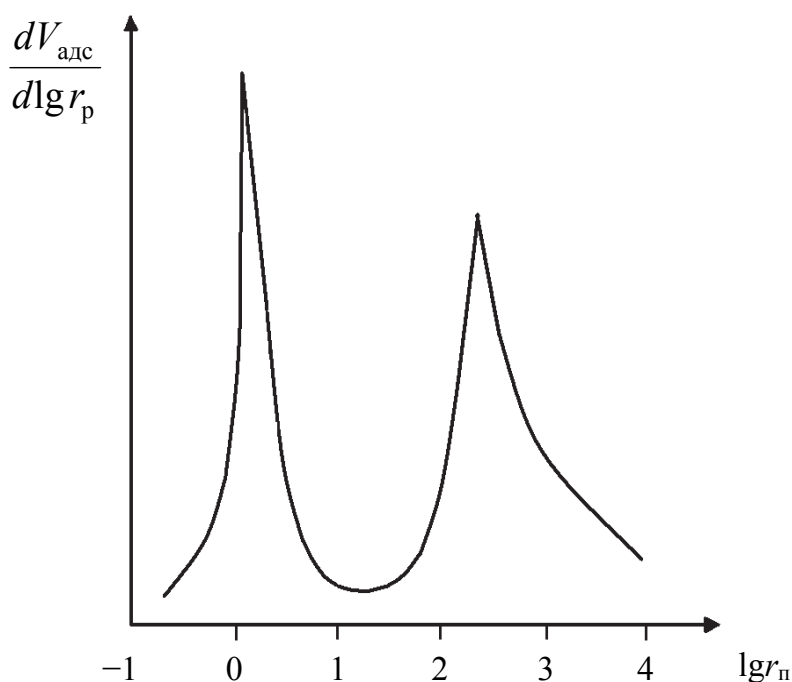


Рис. 11. Распределение объема пор  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $r_{\text{п}}$ , нм)

Мелкопористый катализатор, обладающий большой поверхностью, может оказаться неактивным, если его внутренняя поверхность недоступна для реагирующих молекул. У катализаторов с широкими

порами диффузия протекает быстро, но поверхность крупнопористых твердых тел невелика, и активность их будет также мала. Наиболее активными катализаторами реакций, скорость которых определяется диффузией реагентов и продуктов реакции, будут такие, у которых наряду с микропорами, образующими большую поверхность, имеются и широкие поры – транспортные.

Пористость катализатора в значительной степени определяет его прочность, которая зависит от числа контактов между корпускулами и прочности единичного контакта. Рост доли крупных пор снижает число контактов и уменьшает прочность. В связи с этим при создании оптимальной пористой структуры катализатора для данной реакции следует избегать образования транспортных пор, намного превышающих длину свободного пробега в условиях реакции.

## Лекция № 6



# СТАДИИ И ОБЛАСТИ ПРОТЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА. МИКРОКИНЕТИКА В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Большинство гетерогенных каталитических реакций происходит на поверхности сплошных или пористых твердых тел. Общая последовательность стадий этих реакций может быть представлена таким образом:

- 1) подвод реагентов к поверхности зерна (внешняя диффузия);
- 2) перенос реагентов в пространстве пор (внутренняя диффузия);
- 3) адсорбция реагентов на поверхности катализатора;
- 4) химическая реакция на поверхности катализатора;
- 5) десорбция продуктов реакции;
- 6) перенос продуктов внутри пор к поверхности зерна катализатора (внутренняя диффузия);
- 7) перенос продуктов через слой газообразных реагентов, окружающих зерно катализатора (внешняя диффузия).

При реакциях, которые сопровождаются выделением или поглощением тепла, наряду с массопереносом происходит перенос тепла, выравнивающий градиенты температуры как между катализатором и газовой фазой, так и внутри катализатора. Тепло- и массоперенос вне зерен и внутри зерен катализатора рассматривается в макрокинетике.

Представим пластинку пористого катализатора, находящуюся в потоке реагента с концентрацией  $C_0$  (рис. 12, а). Реагент подводится к поверхности катализатора за счет конвекции и диффузии; к поверхности внутри зерна реагент также доставляется путем диффузии. Если скорость диффузионных процессов велика по сравнению со скоростью реакции, то концентрация реагента  $C$  как вне зерна, так и внутри одинаковая (относительная концентрация  $C / C_0 = 1$ ). В этом случае гетерогенно-каталитическая реакция протекает во внутренней кинетической (или просто кинетической) области.

Если скорость подвода реагентов даже к наиболее доступным участкам поверхности катализатора (к наружной поверхности гранул)

меньше скорости реакции на этих участках, то кинетические закономерности определяются условиями доставки (диффузии) вещества к наружной поверхности катализатора (внешняя диффузионная область).

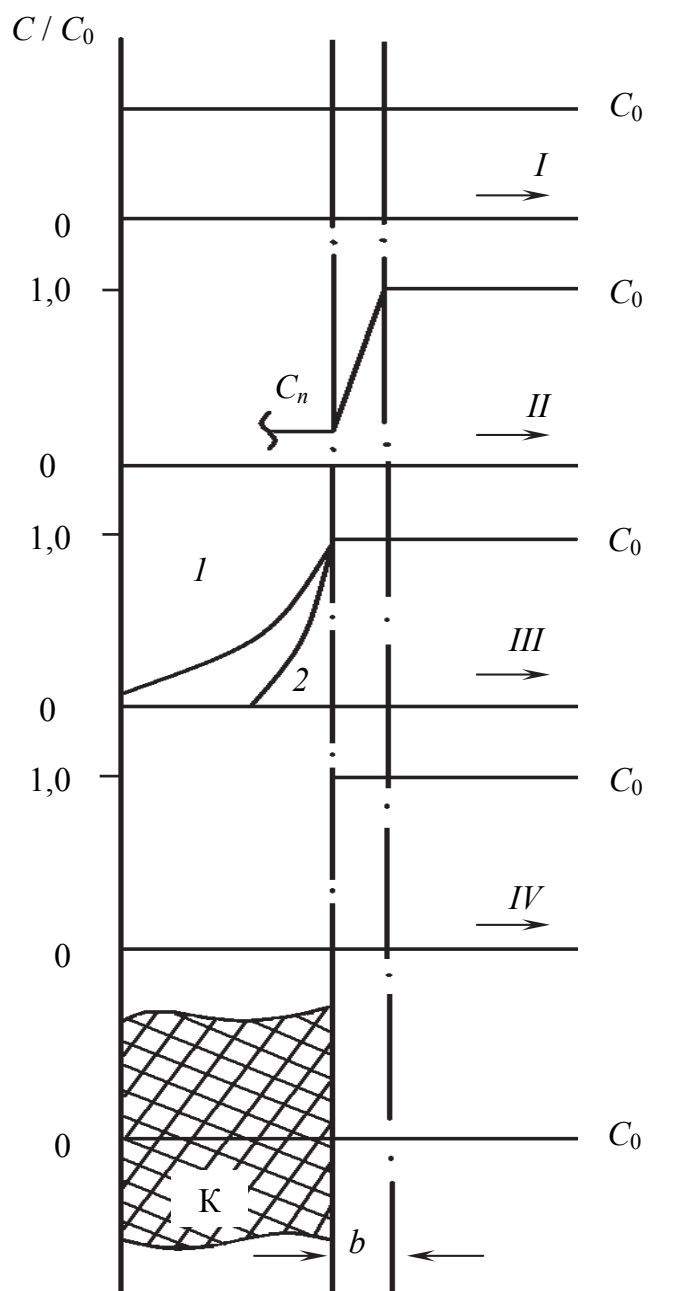


Рис. 12. Области протекания гетерогенно-каталитической реакции:

$K$  – в потоке реагента с концентрацией  $C_0$ ;  
 $b$  – толщина приведенного диффузного слоя;  $C / C_0$  – изменение относительной концентрации реагента в различных областях протекания процесса;  
 $I$  – внутренняя кинетическая область;  $II$  – внешняя диффузионная область;  
 $III$  – внутренняя диффузионная (2) и переходная (1) области;  $IV$  – внешняя кинетическая область;  $C_n$  – концентрация реагента на поверхности катализатора

Внешняя диффузионная область (рис. 12, *II*) характеризуется большим градиентом концентрации реагента в газовой фазе, вследствие чего приповерхностная концентрация  $C_n \ll C_0$  и  $C_n / C_0 \ll 1$ . Принято считать, что падение концентрации происходит в относительно тонком газовом слое – приведенном диффузном слое, толщина ( $b$ ) которого зависит от гидродинамических условий процесса.

Внутренняя диффузионная область (рис. 12, *III*) наиболее часто встречается при работе на пористых контактах. Процесс идет в этой области, если скорость диффузии сравнима со скоростью каталитического превращения на стенках пор или уступает ей. Относительная концентрация падает по мере продвижения реакции в глубь зерна (рис. 12, *III*, кривая 2), внутренняя часть которого в процессе вообще не участвует.

Если скорость диффузии к внешней поверхности катализатора велика по сравнению со скоростью поверхностной реакции, а последняя настолько велика, что основная масса вещества успевает прореагировать на внешней поверхности, не проникая в глубь катализатора, то имеет место внешняя кинетическая область; процесс идет на внешней поверхности, и градиент концентрации сосредоточен в устьях пор (рис. 12, *IV*). Кинетические закономерности в этом случае не осложнены процессами переноса.

Рассмотренные четыре предельных случая редко реализуются в чистом виде, чаще встречаются переходные области: внутренняя – между внутренней кинетической и внутренней диффузионной (рис. 12, *III*, кривая 1) и внешняя – между внутренней диффузионной и внешней кинетической. Изменением условий процесса (температура, давление, скорость потока) можно добиться его перехода из одной области в другую, что во многих случаях приводит к положительным результатам: позволяет увеличить производительность реактора или повысить селективность процесса. Переход каталитического процесса из одного режима в другой связан с рядом экспериментально наблюдаемых признаков. Так, во внутридиффузионной области скорость реакции сильно зависит от пористости и размеров частиц катализатора, а во внешнедиффузионной – от линейной скорости потока газа над ним.

Наиболее характерным признаком перехода из одного режима в другой является изменение коэффициента скорости процесса. Три области протекания процессов показаны на рис. 13 в координатах Аррениуса.

При низких температурах скорость реакции настолько мала, что потенциал (градиент концентрации), вызывающий возникновение

диффузионного потока, мал; при этом проявляется истинная кинетика. С повышением температуры скорость диффузии, отнесенная к единице разности градиентов концентрации, увеличивается сравнительно медленно, тогда как истинная константа скорости  $k$  возрастает с температурой экспоненциально:

$$k = k_0^{-E/RT}, \quad (20)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель, в первом приближении не зависящий от температуры  $T$ ;  $E$  – энергия активации.

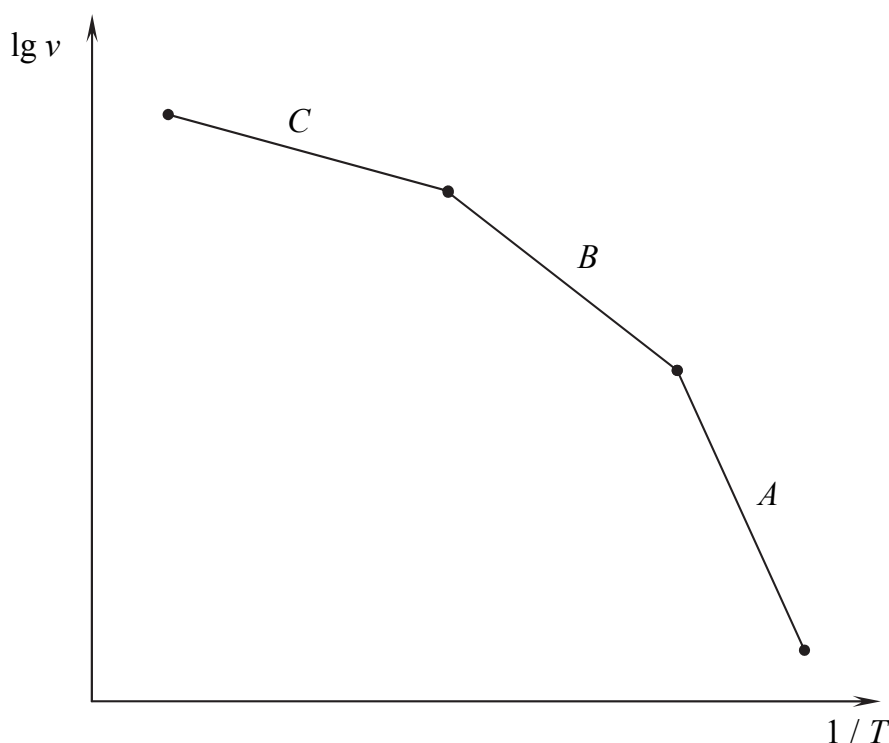


Рис. 13. Влияние температуры на скорость процессов: кинетическая (A); внутридиффузионная (B); внешнедиффузионная (C) области

Температурная зависимость коэффициента молекулярной диффузии  $D_{ML}$  имеет вид

$$\frac{D_{ML_{T_1}}}{D_{ML_{T_2}}} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^n, \quad (21)$$

где  $n \approx 1,50-1,75$ .

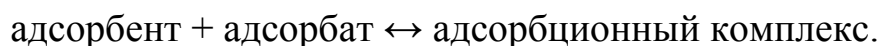
Таким образом, скорость адсорбции реагентов и химической реакции увеличивается с ростом температуры быстрее, чем скорость диффузионных стадий, и, следовательно, повышение температуры



благоприятствует переходу реакции в диффузионную область. Снижение температуры может вести к переходу в кинетическую область.

### ❖ Роль адсорбции в гетерогенном катализе

Роль адсорбции в гетерогенном катализе определяется тем, что, по меньшей мере, одно из веществ, участвующих в каждой каталитической реакции, должно быть адсорбировано, и реакция протекает в адсорбционном слое. Процесс адсорбции можно описать уравнением



*Адсорбционный комплекс* образуется при взаимодействии адсорбента (катализатора) и адсорбированной формы адсорбата.

Согласно общепринятым представлениям, основное значение в гетерогенном катализе имеет хемосорбция, при которой адсорбируемые частицы химически связаны с поверхностными атомами твердого тела. Для участия в последующих каталитических превращениях хемосорбированная частица (атом, молекула) должна быть активирована, т. е. переведена в более реакционноспособное (по сравнению с исходным) состояние. Этот процесс может требовать затрат энергии (преодоления энергетического барьера), протекать медленно и оказаться лимитирующей стадией гетерогенного катализа. Часто медленную хемосорбцию в гетерогенном катализе называют активированной адсорбцией. Примером процесса, лимитируемого активированной адсорбцией, является синтез  $\text{NH}_3$  на железном катализаторе, скорость которого определяется адсорбцией  $\text{N}_2$  на поверхности железного катализатора.

Энергия связи хемосорбированной частицы с поверхностью катализатора не должна быть ни слишком большой, ни слишком малой. Так, изменение скорости окисления водорода на поверхности различных оксидов металлов имеет максимум, соответствующий оптимальной для катализа теплоте адсорбции  $Q$  кислорода (рис. 14). Слабая связь (например, при физической адсорбции) не приводит к активации адсорбированной частицы и образованию более реакционноспособного состояния, а слишком прочная связь затрудняет дальнейшие превращения (повышает энергию активации последней стадии).

Причины активированной адсорбции при гетерогенном катализе могут быть различными. Больших энергетических затрат может потребовать перестройка поверхностной структуры катализатора. Например, при адсорбции  $\text{H}_2$  или  $\text{CO}$  на грани кубического монокристалла Pt гексагональная структура перестраивается в квадратную.

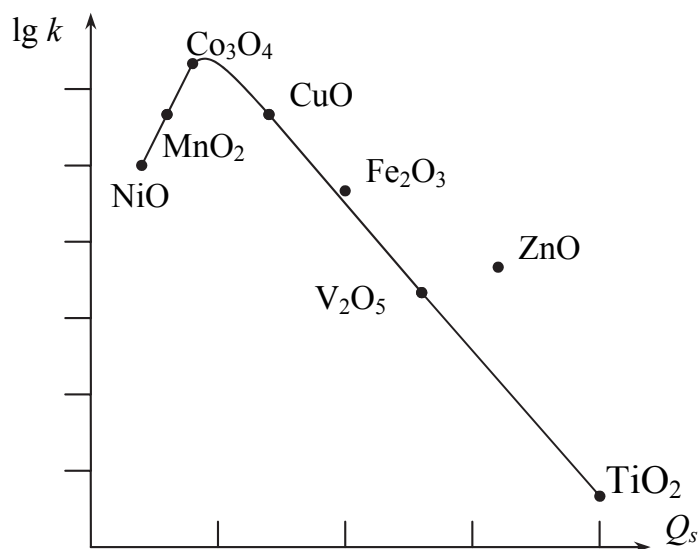
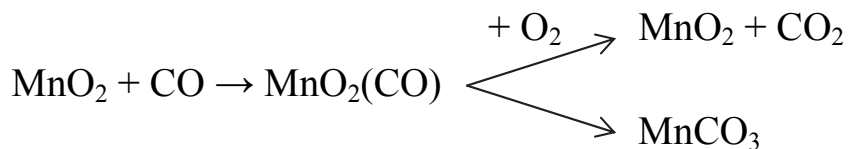


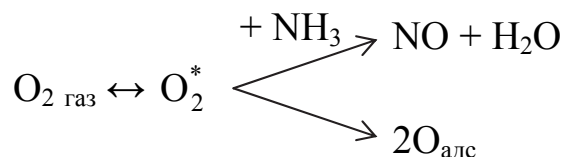
Рис. 14. Зависимость константы скорости  $k$  окисления  $H_2$  от теплоты адсорбции  $Q$  кислорода (энергии связи металл – кислород)

Элементарными процессами активации могут быть также перенос электрона от катализатора к хемосорбированным молекулам с образованием ионов или свободных радикалов, подвод энергии к адсорбированной частице с образованием колебательно- или электронно-возбужденных молекул, взаимная ориентация атомов или атомных групп хемосорбированных молекул, благоприятная для последующего образования реакционноспособных комплексов, например аллильных при адсорбции олефинов и др.

Во многих процессах гетерогенного катализа адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора происходит через образование так называемого предсорбционного состояния, или прекурсора, которое далее либо участвует в катализе, либо препятствует ему. Так, при окислении CO на  $MnO_2$  образуется предсорбционное состояние  $MnO_2(CO)$ , которое далее может участвовать в образовании продукта  $CO_2$  либо ведет к прочной хемосорбции с образованием поверхностного карбоната  $MnCO_3$ , отравляющего катализатор:

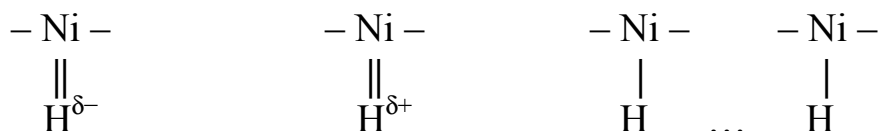


Другой пример – образование на поверхности слабосвязанного прекурсора  $O_2^*$ , диффундирующего к различным активным центрам, на которых он может либо перейти в прочно адсорбированный атомарный кислород, либо взаимодействовать, например, с молекулой  $NH_3$ , адсорбированной на Pt:



Установлено, что число мест на поверхности для адсорбции  $\text{O}_2$  в виде прекурсора значительно больше числа активных центров каталитического превращения. Предполагается, что прекурсором может быть колебательно- или электронно-возбужденная молекула.

**Типы хемосорбционных форм и связей.** Поверхностные соединения, возникающие в процессе хемосорбции на твердых катализаторах, чрезвычайно разнообразны по химическому строению и энергетическим характеристикам. Многообразие хемосорбционных структур определяется тем, что в хемосорбции участвуют различные дефекты поверхности, примесные атомы, вакансии кристаллической решетки, а также модифицированные участки. Так, например, водород на металлах может сорбироваться как в молекулярной форме, так и в атомарной. Атомарный водород связан с поверхностью ковалентной связью, образующейся за счет электрона атома водорода и  $s$ -,  $sp$ - или  $spd$ -орбиталей металлических атомов. Связь полярна, и атом водорода может проявлять как донорские, так и акцепторные свойства. При изучении адсорбции водорода на никеле установлено существование следующих хемосорбционных форм:



Аналогичные формы адсорбированного водорода найдены на железном промотированном катализаторе синтеза аммиака.

Водород может сорбироваться на металлической поверхности катализатора также в виде поляризованной молекулы  $\text{H}_2^{\delta+}$ . Предельным случаем такого рода адсорбции являются полный перенос заряда и образование ионной связи, например, при адсорбции молекул кислорода на ряде оксидов:  $\text{O}_{2+\text{кат}} = \text{O}_{2\text{ хем}}^-$ .

Существование на поверхности катализатора нескольких хемосорбированных форм реагента не означает, что все эти формы должны участвовать в каталитической реакции. В зависимости от условий концентрация и реакционная способность разных форм могут быть существенно различны. Это приводит к избирательному ускорению тех или иных процессов, т. е. многообразие форм хемосорбции лежит в основе селективности катализатора.

## ❖ Микрокинетика гетерогенных каталитических реакций

Процессы, описываемые микрокинетикой, для данной реакции являются функцией только катализатора. Поэтому именно микрокинетика лежит в основе оценки и отбора катализаторов.

В соответствии с законом действующих масс скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. В случае элементарных некаталитических процессов зависимость имеет вид

$$v = k \Pi C_i^{v_i}, \quad (22)$$

где  $v_i$  – стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента.

В присутствии гетерогенного катализатора все или, по крайней мере, один из реагентов вступают в реакцию из хемосорбированного состояния, поэтому в кинетические уравнения должны входить поверхностные концентрации соответствующих реагентов:

$$v = k f(\theta_i) f'(P_j), \quad (23)$$

где  $\theta$  – доля поверхности катализатора, занятая молекулами компонентов, реагирующих из адсорбированного состояния;  $P_j$  – парциальные давления (или концентрации) компонентов, реагирующих непосредственно в газовой или жидкой фазе.

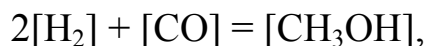
Наиболее простой вид кинетического уравнения типа (23) получают для гетерогенно-каталитических реакций, протекающих в идеальном адсорбированном слое. Если все компоненты вступают в реакцию из адсорбированного состояния и продукты реакции также сорбируются катализатором, то кинетика реакции описывается законом действующих поверхностей, впервые сформулированным Ленгмюром:

$$v = k \Pi \theta_i^{v_i} \theta_0^{\Delta v}, \quad (24)$$

где  $v_i$  – число элементарных мест, занятых  $i$ -м реагентом на поверхности (если адсорбция идет без диссоциации и ассоциации реагентов, то  $v_i$  равно стехиометрическому коэффициенту);  $\Delta v$  – изменение числа элементарных мест в ходе реакции.

Множитель  $\theta_0^{\Delta v}$  в этом уравнении учитывает необходимость свободной поверхности для размещения продуктов реакции. Если число элементарных мест поверхности, занятых продуктами реакции, меньше или равно числу элементарных мест, занятых реагентами ( $\Delta v \leq 0$ ),

то  $\theta_0^{\Delta v}$  принимается равным единице. Например, для реакции синтеза метанола на цинк-хромовом катализаторе



$\Delta v = 1 - 3 = -2$ , и  $\theta_0^{\Delta v}$  следует принять равным единице.

И. И. Темкин обобщил закон действующих поверхностей для случая, когда часть реагирующих молекул вступает в реакцию непосредственно из газовой фазы, минуя стадию адсорбции:

$$v = k \Pi \theta_i^{v_i} \Pi P_j^{v_j} \theta_0^{\Delta v}. \quad (25)$$

Для получения конкретных кинетических зависимостей необходимо степени заполнения  $\theta_i$  выразить через измеряемые на опыте величины парциальных давлений или концентраций. Такую возможность дают изотермы адсорбции.

## Лекция № 7



# МАКРОКИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ВНЕШНЕДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА В ПОРИСТОМ ТВЕРДОМ ТЕЛЕ. ВНУТРИДИФфуЗНАЯ КИНЕТИКА В ПОРИСТОМ ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

*Некоторые закономерности диффузии.* Если скорость реакции на поверхности зерна велика по сравнению со скоростью подвода реагентов к катализатору, создается градиент концентраций между ядром потока  $C_0$  и областями, примыкающими к поверхности  $C_n$ :  $\Delta C = C_0 - C_n$ . Градиент концентраций приводит к возникновению переноса вещества за счет молекулярной диффузии, причем диффузионный поток  $I$  (т. е. химическое количество вещества, переносимого за счет диффузии через единицу поверхности за единицу времени) определяется первым законом Фика:

$$I = -D_{ML} \frac{dC}{dx}, \quad (26)$$

где  $D_{ML}$  – коэффициент молекулярной диффузии, являющийся физической константой;  $x$  – координата, перпендикулярная к поверхности, через которую идет диффузия;  $\frac{dC}{dx}$  – градиент концентрации.

В реальных условиях на молекулярную диффузию накладывается перенос массы за счет процессов конвекции. Уравнение (26) в этом случае имеет вид

$$I = -D_{ML} \frac{dC}{dx} + vC, \quad (27)$$

где  $v$  – линейная скорость потока.

Допуская, что перенос вещества осуществляется только за счет молекулярной диффузии через приведенную диффузионную пленку толщиной  $\delta$ , проинтегрировав уравнение (26), получим

$$I\delta = D_{ML}(C_0 - C_n) = D_{ML}\Delta C. \quad (28)$$

Вводя коэффициент массоотдачи  $\beta$ , который носит *название константы скорости диффузии* и представляет собой отношение диффузионного потока к разности концентраций

$$\beta = I / \Delta C, \quad (29)$$

получаем

$$\beta = D_{ML} / \delta. \quad (30)$$

При наличии конвективного переноса константа скорости диффузии является функцией гидродинамических характеристик потока и свойств системы. Соответствующие зависимости могут быть определены по экспериментальным данным с использованием методов теории подобия и для вынужденной конвекции имеют вид

$$Nu = f(Re, Pr), \quad (31)$$

где  $Nu$  – диффузионный критерий Нуссельта, связанный с коэффициентом массоотдачи соотношением

$$Nu = \beta d / D_{ML}, \quad (32)$$

где  $Re$  – критерий Рейнольдса ( $Re = v_n d / \nu$ ), характеризующий движение газа при вынужденной конвекции;  $Pr$  – критерий Прандтля ( $Pr = \nu / D_{ML}$ ), определяющий свойства среды;  $d$  – диаметр, определяющий размер системы (диаметр зерна катализатора или канала, в котором происходит диффузия);  $v_n$  – линейная скорость потока;  $\nu$  – кинетическая вязкость.

Уравнение для скорости произвольной химической реакции, идущей на равнодоступной поверхности  $S$  катализатора, имеет вид

$$v_{x,p} = k_S Sf(C_n), \quad (33)$$

где  $k_S$  – константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора.

Считаем, что все участки поверхности одинаково доступны в диффузионном отношении, т. е. приповерхностная концентрация  $C_n$  везде одинакова. Применяв метод равнодоступной поверхности, используемый для описания процессов, идущих в области внешней диффузии, можно выразить неизвестную величину  $C_n$  через  $C_0$ .

Если процесс лимитируется внешней диффузией, то в стационарных условиях наблюдаемая скорость процесса будет равна скорости диффузии:  $v = IS$ , откуда, использовав уравнения (33) и (29), получим

$$v = k_S Sf(C_n) = \beta S(C_0 - C_n). \quad (34)$$

Из выражения (34) следует, что, независимо от вида функции  $f(C_n)$ , процесс, идущий в диффузионной области, подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.



Если известен вид функции  $f(C_n)$ , то уравнение (34) можно решать относительно  $C_n$  и, подставив полученное значение в формулу (29) или (33), найти суммарную скорость процесса. Так, для необратимой реакции первого порядка, для которой  $f(C_n) = C_n$ , из выражения (34) находим  $k_S C_n = \beta(C_0 - C_n)$ , откуда

$$C_n = \frac{\beta C_0}{k_S + \beta}. \quad (35)$$

Подставив  $C_n$  в формулу (33), получим

$$v = k_S S C_n = \frac{k_S S \beta C_0}{k_S + \beta}. \quad (36)$$

Назовем постоянной величину  $K = \frac{k_S \beta}{k_S + \beta}$  *эффективной константой скорости*. Введя ее в уравнение (36), получаем

$$v = K S C_0. \quad (37)$$

Уравнения (36) и (37) выражают кинетику реакции первого порядка, осложненной диффузионным торможением. Они включают в себя в качестве предельных случаев классическую кинетику первого порядка, не осложненную диффузией ( $k_S \ll \beta$ , откуда  $v = k_S S C_0$ ), и диффузионную кинетику ( $k_S \gg \beta$ , откуда  $v = \beta S C_0$ ). Если  $\beta$  и  $k_S$  – величины одного порядка, то процесс протекает в переходной области, в которой наблюдаемая скорость определяется как кинетическими, так и диффузионными факторами. По мере роста отношения  $k_S / \beta$  зависимость наблюдаемой скорости реакции от линейной скорости потока становится все более существенной, и происходит переход из кинетической во внешнедиффузионную область. Внешняя диффузия влияет не только на скорость и порядок реакции, но и на избирательность катализатора, которая в этом случае снижается.

Внешняя диффузия является лимитирующей стадией процесса лишь при очень быстрых реакциях, которые практически полностью протекают на внешней поверхности катализатора. Для проходящих таким образом реакций применяют непористые контакты.

### ❖ Внутридиффузионная кинетика в пористом твердом теле

В пористых зернах твердого катализатора возможны три типа массопередачи, а внутридиффузионную область протекания процесса, в свою очередь, можно разделить на три участка, определяемых

соотношением  $2d/\lambda$ , где  $\lambda$  – длина свободного пробега молекулы. В порах, диаметр  $d$  которых существенно превышает длину свободного пробега молекулы  $\lambda$ , перенос осуществляется нормальной молекулярной диффузией. Поэтому молекулы сталкиваются друг с другом гораздо чаще, чем со стенками пор. При атмосферном давлении длина свободного пробега молекулы  $\lambda \approx 10^{-5}$  см, и, следовательно, молекулярная диффузия происходит в порах, диаметр которых больше  $10^{-5}$  см, т. е. область молекулярной диффузии внутри пор соответствует неравенству  $d/\lambda > 1$ . При этом коэффициент диффузии не зависит от размера пор, а связан с длиной свободного пробега молекул:

$$D_{ML} = \frac{1}{3} \lambda u, \quad (38)$$

где  $u$  – средняя скорость молекул, а скорость массопереноса описывается первым законом Фика (33):

$$I = -D_{ML} \frac{dC}{dx}.$$

При низких давлениях и малом диаметре пор средняя длина свободного пробега молекул превышает диаметр пор, и молекула чаще ударяется о стенки пор, чем сталкивается с другими молекулами газа. Для каталитических процессов, протекающих при атмосферном давлении, на катализаторах, имеющих поры диаметром менее  $10^{-5}$  см ( $10 \text{ \AA}$ ), характерно протекание кнудсеновской диффузии, скорость которой описывается первым законом Фика с использованием коэффициента кнудсеновской диффузии  $D_K$ , который определяется уравнением

$$D_K = \frac{4}{3} r_{\text{эф}} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}, \quad (39)$$

где  $r_{\text{эф}}$  – средний эффективный радиус пор;  $M$  – молярная масса диффундирующего реагента.

Эффективный (средний) радиус пор определяется по формуле

$$r_{\text{эф}} = \frac{2V_{\text{п}}}{S_{\text{уд}}} = \frac{2\varepsilon}{S\rho_3},$$

где  $V_{\text{п}}$  – объем пор;  $S$  – поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  $\varepsilon$  – пористость;  $\rho_3$  – плотность зерна катализатора,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

В отличие от коэффициента молекулярной диффузии  $D_{ML}$ , величина  $D_K$  не зависит от общего давления, присутствия других компонентов и линейно связана с изменением  $r_{\text{п}}$ . Как правило,  $D_K < D_{ML}$ .

По мере роста давления граница между обоими видами диффузии сдвигается в сторону более тонких пор, и, например, в условиях синтеза аммиака при 32 МПа в порах диаметром 0,3 нм и более, т. е. практически во всех доступных для реагентов порах, перенос будет осуществляться только за счет молекулярной диффузии.

В соответствии с первым законом Фика, диффузионный поток пропорционален коэффициенту диффузии и градиенту концентрации. Градиент концентрации пропорционален общему давлению, откуда следует, с учетом обратной пропорциональности  $D_M$  общему давлению и уравнения (39), что диффузионный поток при молекулярной диффузии от давления не зависит, а при кнудсеновской – прямо пропорционален ему. В кнудсеновской области при постоянном давлении поток пропорционален радиусу пор, а для поры данного радиуса – давлению; в области молекулярной диффузии поток не зависит ни от давления, ни от размера пор. Если рассматривать поток в отдельной поре ( $I_p$ ), то зависимость от ее размера оказывается иной: в области молекулярной диффузии  $I_p \approx 1 / r_p^2$ , в области кнудсеновской –  $I_p \approx 1 / r_p^3$ .

Таким образом, если диффузионный процесс в катализаторе идет по кнудсеновскому механизму, то его можно интенсифицировать, повышая давление. Когда же перенос реагента переходит в область нормальной диффузии, дальнейшее повышение давления не приведет к его ускорению. Зависимость подобного рода установлена, например, при изучении синтеза аммиака: повышение давления до 10–15 МПа приводило к уменьшению внутридиффузионного торможения, однако дальнейший рост давления подобного эффекта не давал.

Существенную роль в переносе реагентов может играть также поверхностная миграция молекул. Ударяясь о стенку поры, молекула не сразу покидает ее, а некоторое время проводит в адсорбированном состоянии. Адсорбированные молекулы находятся в непрерывном тепловом движении, что при наличии градиента концентрации приводит к возникновению поверхностного потока в направлении градиента. Этот процесс играет тем большую роль, чем мельче поры и лучше адсорбируется соответствующий реагент. В порах, размеры которых соизмеримы с размерами молекул (1–2 нм), – микропорах – поверхностная миграция может быть основным механизмом переноса.

Если средняя длина свободного пробега молекулы  $\lambda < 2r_p$  и внутри пор имеется градиент давления, то массоперенос может осуществляться не только диффузией, но и вынужденным течением. Таких условий следует ожидать только для реакций при высоких давлениях в реакторах с неподвижным слоем катализатора. Перепад давления в слое

неподвижного катализатора, когда реакция проводится при небольших давлениях, недостаточен, чтобы вызвать вынужденное течение сквозь капилляры зерен катализатора, и поток омывает зерна снаружи. В этом случае реагирующие вещества достигают внутренней поверхности вследствие течения Кнудсена, или объемного течения.

При анализе процессов переноса широко используется эффективный коэффициент диффузии  $D_{эф}$ . В этом случае рассматривается не капиллярная модель пористой среды, а так называемая модель квазигомогенного зерна: катализатор в данном случае однородная среда, перенос вещества в которой идет как бы во всем объеме и однозначно характеризуется эффективным коэффициентом  $D_{эф}$ . Связь между эффективным и истинным коэффициентами задается соотношением

$$D_{эф} = \Pi D, \quad (40)$$

где  $\Pi$  – коэффициент проницаемости, равный  $\varepsilon / \tau_1 \tau_2$ , учитывает доступность для диффузии не всего сечения зерна, а только доли  $\varepsilon$ , занятой порами, а также удлинение пути диффузии в связи с извилистостью капилляров (коэффициент извилистости  $\tau_1 = 1,4–2,0$ ) и шероховатостью стенок (коэффициент шероховатости  $\tau_2 = 1,5–2,0$ ).  $D_{эф}$  в 5–10 раз меньше истинных коэффициентов диффузии  $D_{ML}$  и  $D_K$ . Использование эффективных коэффициентов диффузии является правомерным в случае катализатора однородной структуры.

## Лекция № 8



### ОСОБЕННОСТИ ВНУТРИДИФфуЗИОННОГО РЕЖИМА. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

**Основное уравнение внутридиффузионной кинетики в изотермических условиях.** Отличительная особенность каталитических реакций, идущих в пористой среде, – пространственная неразделенность процессов переноса вещества и его химического превращения: диффундирующее в зерно вещество попутно вступает в реакцию. Поэтому необходим совместный анализ обоих процессов. Впервые такой анализ был выполнен независимо друг от друга Я. Б. Зельдовичем и Э. Тиле. В первом случае за основу была взята модель квазигомогенного зерна, во втором анализ проводился на основании рассмотрения процесса в единичной поре с последующим переносом на зерно в целом (капиллярная модель).

Несмотря на различный подход, обе модели дают, по существу, одинаковые результаты, и если первая из них позволяет сформулировать закономерности внутридиффузионной кинетики, то вторая указывает пути улучшения структуры катализатора. Уравнение, полученное Я. Б. Зельдовичем, можно рассматривать как основное уравнение внутридиффузионной кинетики. Оно имеет следующий вид:

$$v = \sqrt{\frac{2kD_{\text{эф}}}{n+1}} C_0^{\frac{n+1}{2}}, \quad (41)$$

где  $v$  – скорость реакции, отнесенная к единице объема зернистого слоя катализатора;  $k$  – константа скорости реакции;  $D_{\text{эф}}$  – эффективный коэффициент диффузии, отнесенный к единице объема слоя;  $n$  – порядок реакции;  $C_0$  – концентрация реагента на поверхности слоя.

Комплекс, характеризующий эффективную глубину проникновения реакции в пористый материал, имеет вид

$$l = \sqrt{\frac{D_{\text{эф}}}{kC_0^{n-1}}}, \quad (42)$$

где  $l$  – размерность длины.

Концентрация реагента падает по мере углубления в слой тем быстрее, чем меньше величина  $l$  и ниже порядок реакции. Если размер зерен катализатора велик по сравнению с  $l$ , рассмотренная диффузионная модель справедлива.

При очень больших значениях  $k$  (быстрая реакция)  $l$  уменьшается до величин, сравнимых с размером отдельных пор. В этом случае реакция сосредоточится на внешней поверхности катализатора и модель квазигомогенного зерна окажется неприемлимой. Таким образом, применение уравнения (42) ограничено интервалом

$$L_3 \gg l \gg d,$$

где  $L_3$  – размер зерна катализатора;  $d$  – диаметр отдельной поры.

Используя указанные зависимости, можно количественно охарактеризовать области протекания гетерогенно-каталитических процессов. Если  $l \gg L_3$ , то процесс идет во внутрикинетической области. При уменьшении отношения  $l/L_3$  примерно до 3–6 диффузионное торможение становится заметным: эта внутренняя переходная область простирается ориентировочно до  $L_3/l = 3–6$ . При дальнейшем росте этого отношения процесс переходит во внутридиффузионную область. При  $l \ll d$  работает только внешняя поверхность зерна (внешнекинетическая область).

Поскольку константа скорости реакции растет экспоненциально с температурой, а коэффициент диффузии  $D_{ML}$  существенно меньше, то в соответствии с формулой (42) при увеличении температуры величина  $l$  будет уменьшаться. Поэтому повышение температуры переводит систему из внутрикинетической области через переходную во внутридиффузионную, затем во внешнекинетическую и далее во внешнедиффузионную.

Для частицы диаметром меньше 0,1 мм в большинстве практических случаев реализуется кинетическая область. В интервале температур 420–480°C при диаметре частиц 1–2 мм процесс переходит в диффузионную область.

В промышленном катализе внутридиффузионный режим встречается часто. Рассмотрим в качестве примера каталитическую конверсию метана водяным паром на никелевом катализаторе. При 900°C эффективная глубина проникновения реакции в глубь зерна катализатора составляет  $l = 0,04–0,10$  мм. При диаметре промышленного зерна около 10 мм и эффективном диаметре пор этого катализатора около 200 нм  $L \gg l \gg d$ , т. е. катализатор работает во внутридиффузионном режиме. Это дает основание отнести наблюдаемую скорость каталитического

процесса не к единице внешней поверхности катализатора, а непосредственно к единице объема зернистого слоя.

**Использование внутренней поверхности катализатора.** Диффузионное торможение эквивалентно уменьшению работающей поверхности катализатора. Зависимость наблюдаемой скорости процесса  $v$  от степени использования внутренней поверхности  $\eta$  выглядит следующим образом:

$$v = v_S S \eta, \quad (43)$$

где  $v_S$  – истинная скорость, отнесенная к единице внутренней поверхности  $S$ .

Э. Тиле, анализируя перенос вещества в отдельной цилиндрической поре, показал, что

$$\eta = \frac{1}{\psi} \operatorname{th} \psi, \quad (44)$$

где  $\operatorname{th}$  – знак гиперболического тангенса;  $\psi$  – модуль Тиле для реакции первого порядка, определяемый соотношением

$$\psi = L_{\Pi} \sqrt{\frac{k_V}{D_{\text{эф}}}} = L_{\Pi} \sqrt{\frac{2k_S}{r_{\Pi} D_{\text{эф}}}}, \quad (45)$$

где  $L_{\Pi}$  – длина поры, принимаемая равной полутолщине пластины катализатора;  $k_V$  – константа скорости реакции, отнесенная к единице объема поры;  $k_S$  – константа скорости реакции, отнесенная к единице внутренней поверхности;  $r_{\Pi}$  – радиус поры;  $D_{\text{эф}}$  – эффективный коэффициент диффузии.

На рис. 15 приведена усредненная кривая  $\eta = f(\psi)$ . При малых  $\psi$   $\operatorname{th} \psi \approx \psi$ , откуда  $\eta \approx 1$  при  $\psi \rightarrow 0$ , следовательно,  $\eta \approx \psi^{-1}$ . Таким образом, можно установить условные границы, разделяющие кривую на три части. При  $\psi \leq 0,5$   $\eta \geq 0,95$ . Поверхность используется практически полностью, диффузионное торможение отсутствует (кинетическая область). Интервалу  $0,5 < \psi < 2,0$  соответствует переходная область: диффузионное торможение заметно, но степень использования поверхности достаточно велика ( $0,95 > \eta > 0,48$ ). При  $\psi = 2,0$   $\operatorname{th} \psi = 0,965$ , поэтому  $\eta \approx \psi^{-1}$ , следовательно, степень использования поверхности, а значит, и наблюдаемая скорость реакции оказывается обратно пропорциональной размеру зерна катализатора, и процесс переходит во внутридиффузионный режим. Очевидно, что модуль Тиле – это критерий, позволяющий определить область протекания гетерогенно-каталитической реакции в конкретных условиях и оценить размеры зерна катализатора, обеспечивающие ее кинетический режим.



Таким образом, два параметра характеризуют внутридиффузионное торможение: глубина проникновения реакции  $l$  и степень использования внутренней поверхности  $\eta$ .

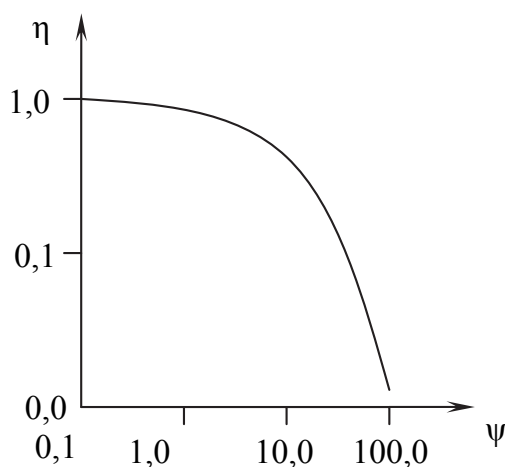


Рис. 15. Степень использования внутренней поверхности катализатора  $\eta$  в изотермических условиях в зависимости от модуля Тиле  $\psi$

В случае использования катализатора монодисперсной структуры между этими величинами существует определенная связь. Так, для сферического зерна можно получить следующую зависимость:

$$l = R(1 - \sqrt[3]{1 - \eta}), \quad (46)$$

где  $R$  – радиус зерна катализатора.

Из-за наличия диффузионных торможений степень использования поверхности практически никогда не составляет 100%, что достаточно наглядно иллюстрируется табл. 8.

Таблица 8

**Степень использования внутренней поверхности катализаторов**

Процесс	$\eta \cdot 100 \%$
Окисление $\text{NH}_3$ на оксидкобальтовом катализаторе	1,5
Окисление $\text{SO}_2$ на ванадиевом катализаторе при степенях превращения:	
0,2 (465°C)	38,5
0,2 (575°C)	24,6
0,98 (466°C)	90,0
Конверсия оксида углерода при 450°C (катализатор в виде таблеток размером 10×12 мм)	68,0
Синтез $\text{NH}_3$ при 30 МПа, 470°C, относительный выход 0,42 (катализатор дробленый размером 6–7 мм)	81,0

## Лекция № 9



# РОЛЬ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ СОЗДАНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

При выборе наиболее выгодной макроструктуры катализатора, отвечающей максимальной активности, селективности и т. д., следует учитывать характерные особенности каждой области протекания процесса, для того чтобы достичь высоких скоростей реакции. Даже очень активная каталитическая контактная масса может оказаться непригодной для практического использования, если полученный на ее основе катализатор не является оптимальным с точки зрения структуры, размера зерна, пор, если не учтены вопросы теплообмена в ходе реакции и т. д. Если все эти стороны не приняты во внимание, то зачастую снижается выход целевого продукта, увеличиваются затраты на катализатор, требуется реактор большого объема. В конечном итоге себестоимость продукции оказывается более высокой, чем была бы при учете макрокинетических факторов.

Исходя из вышеизложенных основных кинетических закономерностей макрокинетики, можно установить критерии для определения области протекания гетерогенно-каталитического процесса.

1. Если наблюдаемая скорость процесса увеличивается с ростом скорости потока, то процесс лимитируется внешней диффузией.

2. Зависимость наблюдаемой скорости реакции от размера зерна катализатора указывает на наличие диффузионного торможения. Во внутридиффузионной области скорость процесса обратно пропорциональна размеру зерна. При внешнедиффузионном торможении эта зависимость менее существенна.

3. Если наблюдаемый порядок реакции отличается от единицы, внешняя диффузия не является лимитирующей стадией. Дробный порядок указывает на внутридиффузионное торможение.

4. Диффузионное торможение всегда приводит к уменьшению кажущейся теплоты активации и, в соответствии с уравнением Аррениуса,

константы скорости реакции. На рис. 16 приведена идеализированная зависимость скорости реакции от обратной температуры. При низких температурах (участок 3) процесс идет в кинетической области, и определяемая по наклону прямой теплота активации является истинной величиной. Во внутридиффузионной области (участок 2)  $E_{\text{акт}}$  снижается вдвое; при переходе во внешнедиффузионную область  $E_{\text{акт}} = 0$ , и скорость реакции уже не зависит от температуры (участок 1).

5. Лимитирующую стадию процесса и размер зерна, соответствующий кинетической области, можно определить, используя критерий Тиле.

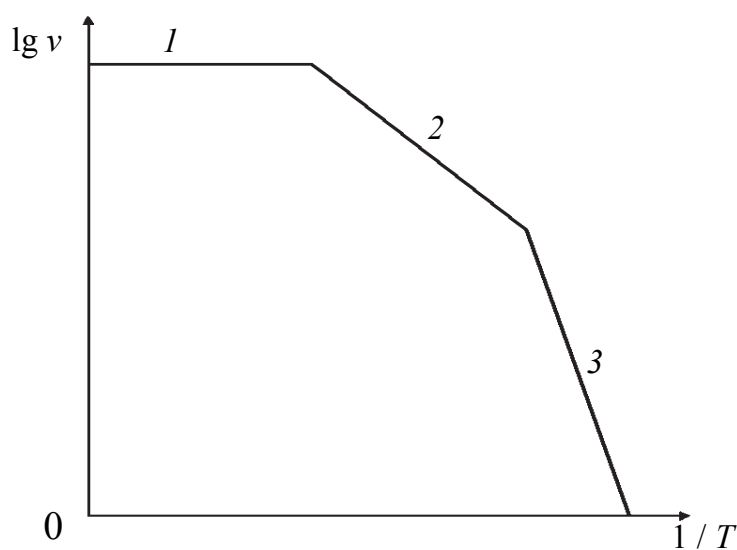


Рис. 16. Зависимость скорости процесса, протекающего во внешнедиффузионной (1), внутридиффузионной (2) и кинетической (3) областях от температуры

**Оптимальная структура катализатора.** Активность единицы объема катализатора определяется соотношением

$$A = A_S S\eta = k_S S\eta f(C). \quad (47)$$

Для катализатора определенного состава вид функции  $f(C)$  неизменен, абсолютная константа скорости  $k_S$  также примерно постоянна и не зависит от структуры. Поэтому оптимальная структура катализатора соответствует максимуму произведения  $S\eta$ . Легко увидеть, что величины  $S$  и  $\eta$  не независимы: для увеличения поверхности нужно создавать более мелкопористую структуру, которая, как видно из выражения для модуля Тиле и рис. 15, характеризуется меньшим  $\eta$ . Рассмотрим, каким образом отразится на активности катализатора изменение его структуры.

Для медленных реакций, идущих в кинетической области ( $\psi < 0,5$ ,  $\eta \approx 1,0$ ), скорость пропорциональна внутренней поверхности, которая, в свою очередь, обратно пропорциональна размеру пор. Поэтому

в данном случае более приемлема тонкопористая структура вплоть до  $r \approx 1$  нм ( $10 \text{ \AA}$ ), если при этом не возникает диффузионных трудностей. Во внутридиффузионной ( $\psi > 2,0$ ) и внутренней переходной ( $0,5 < \psi < 2,0$ ) областях по-прежнему целесообразна мелкопористая структура, если перенос осуществляется за счет молекулярной диффузии. Хотя процесс переходит во все более глубокую диффузионную область по мере снижения радиуса пор, и величина  $\eta$  падает, рост  $S$  обуславливает увеличение наблюдаемой активности катализатора. Если преобладает кнудсеновская диффузия, то по мере уменьшения  $r$  пропорционально уменьшается и  $D_k$ . Быстрое падение при этом  $\eta$  компенсирует рост поверхности, поэтому сильного изменения производительности катализатора не наблюдается. Таким образом, при кнудсеновском механизме переноса уменьшение размера пор является нецелесообразным. При атмосферном давлении кнудсеновская диффузия может иметь место при значении диаметра пор  $\sim 10^{-5}$  см, но по мере роста давления она сдвигается в сторону меньших величин и в этих условиях, т. е. тонкопористая структура становится выгодной.

Переход во внутридиффузионную область нерационален для большинства сложных процессов, включающих в себя последовательные и параллельные стадии, из-за снижения селективности.

Наиболее рациональной во многих случаях является бидисперсная структура. Поскольку размер вторичных частиц очень мал, то, как видно из уравнений (44) и (45), степень их использования может оказаться близкой к единице даже при кнудсеновском режиме переноса внутри вторичной частицы. Если при этом в крупных каналах между вторичными частицами перенос осуществляется молекулярной диффузией, то общая степень использования внутренней поверхности макрозерна оказывается большей, чем для монодисперсной структуры. Увеличение скорости во внутридиффузионной области при переходе к бидисперсной структуре при одинаковом размере первичных частиц и зерен катализатора определяется соотношением

$$v_6 = v_m \sqrt{\frac{D_{ML_2} \varepsilon_2 (1 - \varepsilon_2)}{D_{K_1} \varepsilon_1}}, \quad (48)$$

где  $v_6$ ,  $v_m$  – скорости процессов при бидисперсной и монодисперсной структурах;  $D_{K_1}$ ,  $D_{ML_2}$  – коэффициенты диффузии в первичных и вторичных порах;  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  – доли свободного объема в микро- и макрозерне.

Из уравнения (48) следует, что наиболее выгодна величина  $\varepsilon_2 = 0,5$ . Приняв ориентировочно  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0,5$ , получим

$$v_6 \approx 0,7v_m \sqrt{\frac{D_{ML_2}}{D_{K_1}}}. \quad (49)$$

Поскольку соотношение между коэффициентами молекулярной и кнудсеновской диффузий при атмосферном давлении находится в интервале 50–100, то, как видно из формулы (49), скорость реакции при переходе к бидисперсной структуре увеличивается в 5–7 раз; при  $\varepsilon_1 < 0,5$  это различие будет еще большим.

Очевидно, бидисперсная структура наиболее приемлема при низких давлениях, так как с ростом давления  $D_{ML_2}$  снижается. При давлении в несколько десятков атмосфер целесообразна монодисперсная структура с гидравлическим радиусом пор, близким к длине свободного пробега молекул.

**Оптимальные размеры зерен катализатора и общая постановка проблемы оптимизации гетерогенно-каталитических процессов.**

Казалось бы, что размер гранул катализатора следует выбирать таким образом, чтобы степень использования внутренней поверхности была близка к единице. Однако с уменьшением размера зерен растут гидравлическое сопротивление слоя катализатора и затраты на перемещение потока реагентов. Сопротивление единицы длины слоя катализатора

$$\Delta P \approx AL^{1-n}, \quad (50)$$

где  $A$  – константа, зависящая от свойств потока и его скорости;  $L$  – размер зерна;  $n = 1,2–1,3$ .

Общее сопротивление слоя катализатора

$$\Delta P_\Sigma = \Delta PH, \quad (51)$$

где  $H$  – высота слоя.

В кинетической области высота слоя, необходимая для достижения заданной степени превращения, не зависит от размера зерна, а  $\Delta P$  с ростом  $L$  уменьшается, следовательно, уменьшается и  $\Delta P_\Sigma$ . Поэтому целесообразно использовать максимально крупные зерна, при которых процесс протекает в кинетической области.

В диффузионной области, как видно из сопоставления уравнений (44) и (45), степень использования внутренней поверхности обратно пропорциональна  $L$ . Поэтому высота слоя катализатора, необходимая для достижения определенной степени превращения, а следовательно, и затраты на катализатор будут пропорциональны  $L$ . Общее сопротивление в этом случае определяется соотношением

$$\Delta P_\Sigma = AL^{1-n}H, \quad (52)$$

т. е. будет слабо возрастать с уменьшением  $L$ .

На рис. 17 приведены данные о влиянии размера зерна железохромового катализатора на затраты  $Z$  в процессе конверсии оксида углерода водяным паром.

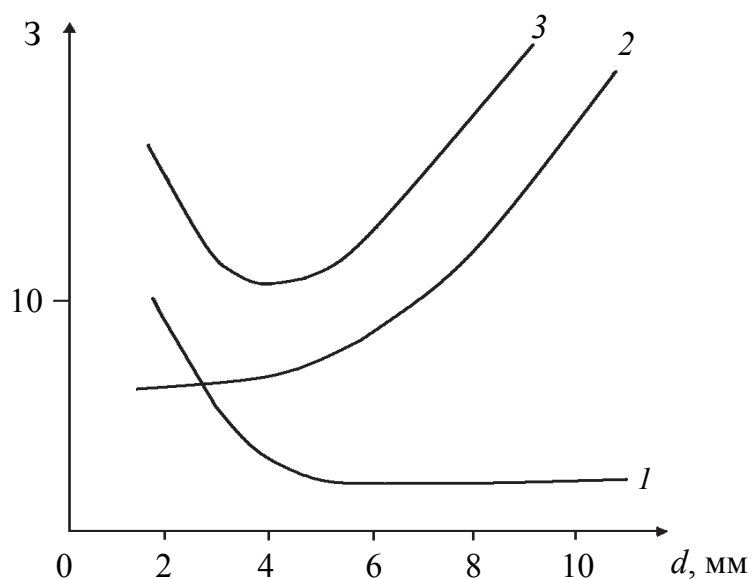


Рис. 17. Затраты (в условных единицах) на конверсию оксида углерода в зависимости от размера зерна:

1 – затраты на перемещение реагентов; 2 – затраты на катализатор и реактор;  
3 – суммарные затраты

Как видно из рис. 17, оптимальным в данном случае является катализатор с размером зерна 3–4 мм, соответствующим внутренней переходной области. Когда степень использования поверхности мала, целесообразным с экономической точки зрения может оказаться даже применение крупнозернистого катализатора во внутридиффузионном режиме. Например, при конверсии углеводородов используется катализатор с размером зерна 10–15 мм, хотя глубина проникновения реакции в пористую массу не превышает сотых долей миллиметра.

Основным препятствием к уменьшению внутридиффузионного сопротивления путем дробления катализатора является, как известно, рост гидравлического сопротивления. Для уменьшения  $\Delta P$  и повышения  $\eta$  широко используется катализатор кольцевидной формы в виде полых цилиндров; при этом в уравнении (45) в качестве определяющего размера подставляется величина толщины стенки, которая выбирается исходя из условий малого внутридиффузионного торможения и достаточной прочности контакта. В последнее время получили распространение новые формы катализаторов. Так, предложены блоки из перепутанных и склеенных «ниток» катализатора. Сформированный таким образом катализатор имеет большое отношение наружной

поверхности к объему и, следовательно, низкое внутридиффузионное сопротивление. Благодаря рыхлой структуре блока очень мало также и гидравлическое сопротивление. Катализатор с толщиной ниток 1,2 мм при использовании его для окисления диоксида серы увеличивает скорость реакции примерно в 3 раза и снижает гидравлическое сопротивление в 5 раз по сравнению с эквивалентным количеством зернистого катализатора с шестимиллиметровыми зернами. Эффективными являются сотовые катализаторы, которые формируются из каталитически активной массы в виде перфорированных пластин с тонкими перегородками между отдельными ячейками.

Вопросы оптимизации при подборе катализатора и организации промышленного каталитического процесса сложны. В отдельных случаях, например, если процесс протекает в глубокой внутридиффузионной области, может оказаться целесообразным использование менее активного катализатора, что приводит к росту степени использования поверхности, так что суммарная производительность останется неизменной. Кроме того, менее активные катализаторы обычно более дешевы. В каждом конкретном случае требуется детальный анализ соотношений между отдельными факторами, определяющими кинетику и макрокинетику гетерогенно-каталитических процессов.

Говоря о подборе оптимального катализатора, следует, прежде всего, уточнить, каким требованиям должен отвечать промышленный катализатор. Обычно принято оценивать качество катализатора по максимальной производительности единицы объема катализатора и его избирательности. Это основные его характеристики, однако они далеко не полностью определяют его качество как промышленного катализатора, его конкурентоспособность по отношению к другим известным катализаторам заданного процесса. Катализатор должен обладать также достаточной механической прочностью, незначительно уменьшающейся в процессе работы, термической устойчивостью, малой отравляемостью и утомляемостью, что определяет продолжительность его работы, легкой регенерируемостью, невысокой стоимостью и т. п.

Требования эти обычно связаны друг с другом и не являются абсолютными, а определяются уровнем техники и экономики. Например, повышение механической прочности достигается иногда в ущерб производительности путем повышения давления при таблетировании или спекании таблеток. Уровень требований к механической прочности определяется устройством контактного аппарата, устойчивость



к ядам зависит от глубины очистки газовой смеси, стоимость – от общего развития техники и т. д.

Если обобщить все эти требования в одном определении, то его можно сформулировать так: лучшим катализатором для данного процесса является тот, на котором при данном уровне техники и экономики можно получить наиболее дешевую продукцию нужного качества.

При всей сложности и некоторой относительности понятия лучшего катализатора наиболее важным является требование высокой активности и избирательности. Количественно эти свойства могут быть выражены величиной производительности единицы поверхности катализатора в оптимальных условиях по целевому продукту при максимальной избирательности.

## Лекция № 10



# **СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ (КОНТАКТНЫХ МАСС). ПОЛУЧЕНИЕ КОНТАКТНЫХ МАСС МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ**

Способ получения катализаторов определяет их химический, фазовый состав, степень дисперсности собственно каталитического компонента, 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, продолжительности старения), промывки и термообработки. Катализаторы, получаемые путем пропитки активными составляющими пористого носителя, сохраняют в основном его вторичную структуру. 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.

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

Механическая прочность гранул достигается правильно выбранным способом формовки, введением модифицирующих добавок, условиями термообработки. Например, увеличению прочности способствуют спекание первичных кристаллитов по механизму межкристаллической диффузии, цементация частиц под влиянием специальных добавок-упрочнителей, вводимых в состав шихты, использование износоустойчивых носителей.

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 рассмотрены основы получения каждой технологической группы контактных масс с приведением конкретных технологических схем, реализованных в промышленных условиях.

***Получение контактных масс методом химического осаждения.*** 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 осажденных катализаторов являются оксидно-железные 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 получения при сливании соответствующих растворов выпадает в осадок кремниевая или алюмокремниевая кислота, гидроксид алюминия.

Образование *солевых осажденных* катализаторов сопровождается выпадением соли, состав которой в последующих технологических операциях может измениться. Так, в производстве фенола парофазным гидролизом хлорбензола применяют катализатор, полученный осаждением трикальцийфосфата аммиаком из раствора  $\text{CaCl}_2$  и фосфата натрия.

Общая функциональная схема получения осажденных контактных масс представлена на рис. 18. Указанный в схеме порядок технологических стадий в каждом конкретном случае может изменяться, возможно совмещение отдельных операций или их отсутствие.

Растворение – процесс перехода твердой фазы в жидкую. В растворенном и в значительной мере диссоциированном состоянии увеличиваются подвижность и химическая активность молекул. В производстве осажденных 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.).

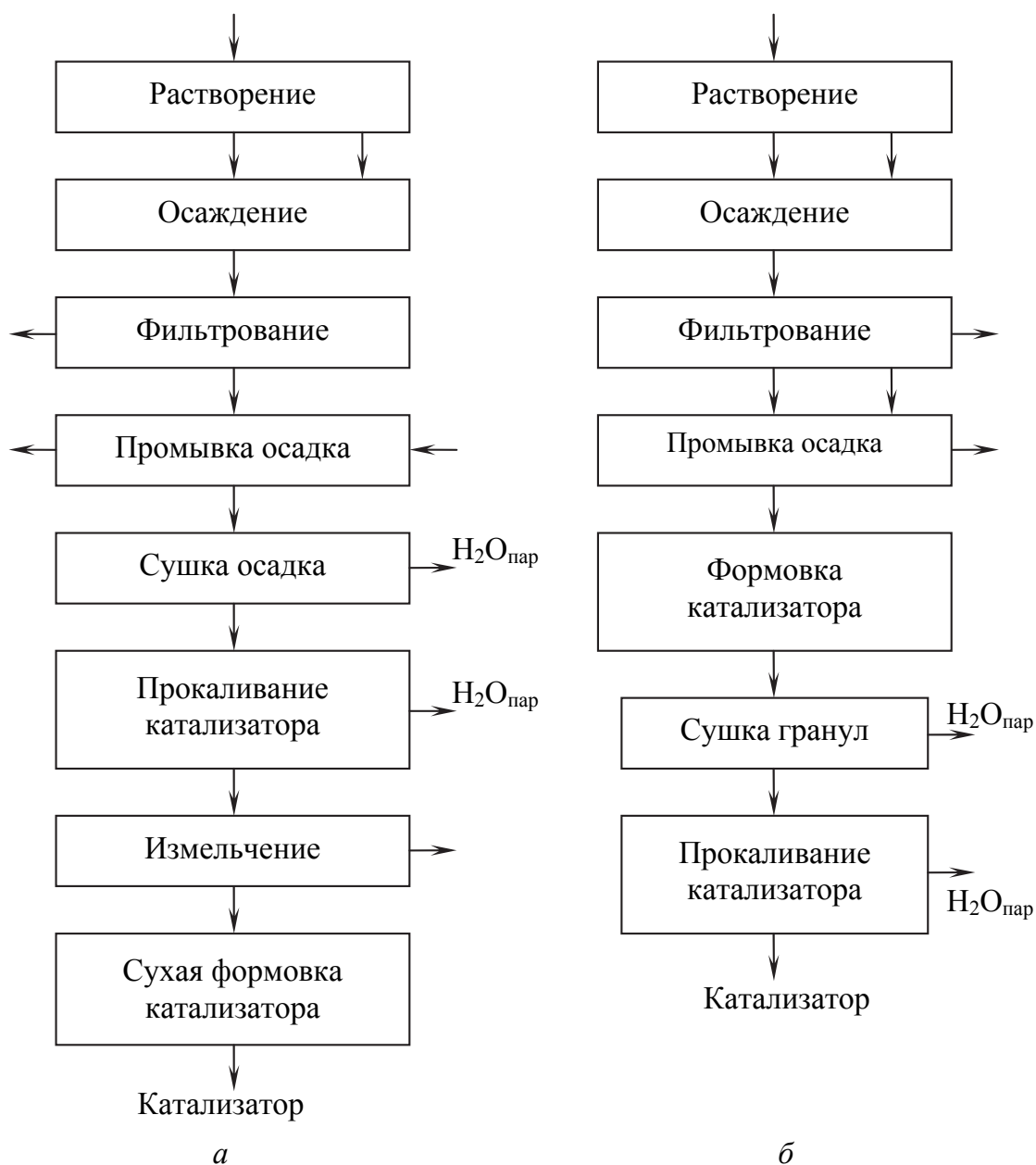
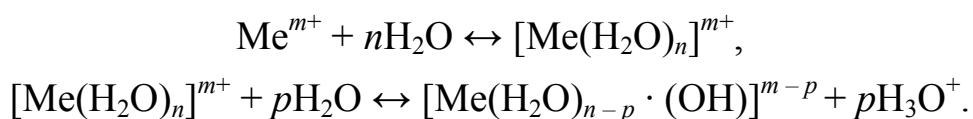


Рис. 18. Функциональная схема получения осажденных катализаторов при сухом (а) и влажном (б) способах формовки

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 гидролизуется по следующей схеме:



Продукты гидролиза полимеризуются в комплексы  $[\text{Me}(\text{OH})_m]_n^{p+}$ , где  $n$  зависит от условий гидролиза и природы металла и может изменяться в широких пределах. Состояние катиона в растворе может в значительной степени изменяться во времени и зависит от его природы, pH среды, температуры, концентрации и т. д. Глубина гидролиза исходных веществ оказывает значительное влияние как на физические свойства осадков, так и на каталитические свойства катализаторов.

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 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.

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

Химическое количество  $n_{\text{ос}}$  осажденного за время  $\tau_{\text{ос}}$  твердого вещества из раствора при росте кристаллов описывают обычным уравнением скорости гетерогенного процесса:

$$dn_{\text{ос}} / d\tau_{\text{ос}} = kF_{\text{ос}}(C - C_p).$$

Любой осадок полидисперсен, а растворимость мелких кристаллов всегда несколько выше, чем крупных. Поэтому при осаждении

и старении 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).

Характер выделяющегося осадка (дисперсность, пористость, форма частиц) определяется температурой, значениями рН среды при осаждении и старении, составом исходных растворов, их концентрацией, интенсивностью перемешивания, порядком и скоростью сливания растворов, природой осадителя. Форма частиц суспензий весьма разнообразна: близкая к сферической, игольчатая, палочкообразная и т. д. Осадки, полученные при переменном рН, как правило, содержат продукты неполного гидролиза, что приводит к уменьшению поверхности.

Скорость процесса *фильтрования* 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 фильтрование протекает в ламинарной области. Тогда скорость фильтрования в каждый момент прямо пропорциональна разности давлений  $\Delta P$ , но обратно пропорциональна вязкости  $\mu_{\text{ж}}$  жидкой фазы суспензии, общему гидравлическому сопротивлению  $R_{\text{ос}}$  слоя осадка и фильтровальной перегородки  $R_{\text{ф.п}}$ :

$$\frac{dV_{\text{ф}}}{d\tau_{\text{ф}}} = \frac{S_{\text{ф}} \Delta P}{\mu_{\text{ж}} (R_{\text{ос}} + R_{\text{ф.п}})},$$

где  $V_{\text{ф}}$  – объем фильтрата;  $\tau_{\text{ф}}$  – продолжительность фильтрования;  $S_{\text{ф}}$  – поверхность фильтрования.

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

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{св}}}{V_{\text{ос}}} = \frac{V_{\text{ос}} - V_{\text{тв}}}{V_{\text{ос}}} = 1 - \frac{V_{\text{тв}}}{V_{\text{ос}}} = 1 - \frac{n_{\text{тв}}}{\rho_{\text{тв}} V_{\text{ос}}},$$

где  $V_{\text{тв}}$  – объем зерен в осадке;  $n_{\text{тв}}$  – количество твердой фазы.

Иногда порозность осадка удобнее выражать отношением объема, занимаемого каналами, к объему твердых частиц осадка –  $\varepsilon'$ . Тогда

$$\varepsilon' = \frac{V_{\text{ос}} - V_{\text{ТВ}}}{V_{\text{ТВ}}} = \frac{V_{\text{ос}} \rho_{\text{ТВ}}}{n_{\text{ТВ}}} - 1; \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon'}{1 + \varepsilon'}.$$

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 или центрифугированием.

Наиболее прост в аппаратурном 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. Отстаивание суспензии проводят в аппаратах периодического и 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. Малое использование этого метода объясняется 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 репульпационная 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. Более надежна, но и более трудоемка *фильтрационно-репульпационная промывка*. Длительность промывки определяется по уравнению

$$\tau_{\text{пр}} = \frac{\mu_{\text{пр}} R_{\text{ос}} V_{\text{ос}} V_{\text{пр}}^2}{\Delta P_{\text{общ}} F_{\text{общ}}^2},$$

где  $\mu_{\text{пр}}$  – 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 возрастает.

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 10–60% влаги (чаще всего 25–30%), которую необходимо удалить, т. е. провести процесс сушки. По способу подвода тепла сушку разделяют на: *конвективную* – непосредственное соприкосновение осадка с сушильным агентом, *контактную* – передача тепла от стенки сушилки к материалу за счет теплопроводности последнего, *электрическую* – с использованием токов высокой частоты или джоулевой теплоты.

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 формования, однако требует больших затрат энергии. Распылительное испарение раствора можно сочетать с последовательно установленными сушилками кипящего слоя.

*Прокаливание катализатора* – одна из важных операций при изготовлении контактных масс. При прокаливании, вследствие термической диссоциации, получается собственно активное вещество катализатора. Условия прокаливания (температура, продолжительность, среда) в значительной степени определяют средний диаметр пор и размер поверхности полученной контактной массы. Прокаливание обычно проводят при температуре, равной или превышающей температуру каталитической реакции. В крупнотоннажных производствах катализаторов применяют прокалочные печи с непосредственным обогревом катализатора нагретым воздухом или топочными газами (в частности, вращающиеся печи), реакторы шахтного типа, взвешенного слоя и др. В малотоннажных производствах часто используют муфельные печи с электрическим нагревом.

*Формовка катализатора.* Схемы производства осажденных контактных масс различаются способом формовки последних. По схеме, представленной на рис. 18 а, предусмотрена сухая формовка материала методом таблетирования, гранулирования на тарельчатом грануляторе, дробления. Таблетирование и гранулирование требуют измельчения прокаленного катализатора до тонкодисперсного состояния. При плохом гранулировании к порошку добавляют связующие материалы, которые должны быть инертными по отношению к катализируемой реакции и стабильными в условиях процесса.

Для катализаторов, получаемых по схеме, представленной на рис. 18 б, пригодны различные способы формовки влажной пасты. Разнообразная формовка позволяет получать частицы любой формы и размеров, регулировать поверхность и пористость катализатора, изменять его механическую прочность. Износоустойчивые контактные массы, используемые для работы в кипящем слое, лучше формовать методом коагуляции, дающим сферические высокопрочные гранулы. Однако область применения этого метода ограничивается относительно малоподвижными гелями коллоидных веществ.

## Лекция № 11



# **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ НА НОСИТЕЛЯХ. СУШКА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами: относительной простотой, меньшим количеством сточных вод и более эффективным использованием активного компонента. Последнее особенно важно при приготовлении катализаторов на основе дорогостоящих и дефицитных веществ. Поэтому указанный способ широко применяется для получения многих практически важных катализаторов.

Метод нанесения состоит из следующих *стадий*: подготовка исходных веществ; нанесение соединения активного вещества на носитель; сушка; прокаливание и, если необходимо, восстановление исходного соединения.

Эффективность использования активного компонента и, следовательно, активность в значительной мере зависят от его дисперсности и распределения по сечению гранул катализатора. В зависимости от характера связи исходного соединения с носителем можно различать три класса нанесенных катализаторов: адсорбционные, ионообменные и пропиточные. В первом случае при контакте носителя с активным веществом последнее сорбируется поверхностью носителя с образованием соединений (комплексов) той или иной природы. Когда между активным веществом и гидроксильными группами имеет место обменный характер, катализаторы относятся к ионообменному типу. Термином «пропиточные катализаторы» обозначаются системы, в которых взаимодействие между активным соединением и носителем пренебрежимо мало, и на стадии пропитки соединение находится

в растворе в порах носителя. Кроме этих крайних случаев существуют промежуточные, в которых активный компонент только частично связан с носителем, а частью образует отдельную фазу в порах носителя.

Активным компонентом нанесенных катализаторов могут быть соли, оксиды и металлы, находящиеся как в твердом, так и в жидком состоянии – расплаве. Представителями первой группы могут служить ванадиевые катализаторы окисления сернистого газа, в которых активным компонентом служит расплав сульфованадата калия в избытке пиросульфата. Ко второй группе относятся катализаторы, получаемые термическим разложением солей на носителях. Третью группу представляют катализаторы, в которых активным веществом являются металлы, например никель, палладий и др. Наибольшее число используемых на практике катализаторов относится ко второй и третьей группам.

Нанесение активного компонента (или его предшественника – исходного соединения) можно осуществлять как из газовой фазы, так и из раствора. Практическое применение получило в основном нанесение из растворов.

**Общие представления о процессах, протекающих в системе носитель – активное вещество – вода.** Активность нанесенных катализаторов определяется удельной активностью активного компонента (УКА), дисперсностью активного компонента, т. е. величиной поверхности, степенью ее доступности, содержанием активного компонента в катализаторе (контактной массе).

В общем случае в кинетической области активность нанесенного катализатора

$$A = A_S S_K n,$$

где  $A_S$  – активность единицы поверхности активного компонента;  $S_K$  – поверхность активного компонента,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  $n$  – химическое количество в единице массы или объема катализатора (контактной массы).

Химическое количество активного компонента, которое можно ввести в контактную массу, определяется природой и структурой носителя, химическими свойствами активного вещества и условиями нанесения:

$$n = f(\chi, \tau, d_z, S_n, r_{\text{эф}}, V_n, C_v, T, D_{\text{эф}}, \eta_{\text{ж}}, \sigma, \theta_c, \Phi, \beta_{\text{кр}}),$$

где  $\chi$  – параметр, характеризующий химические свойства наносимого вещества и поверхности носителя;  $\tau$  – продолжительность пропитки;  $d_z$  – радиус зерна носителя;  $S_n, r_{\text{эф}}, V_n$  – соответственно величина поверхности, средний радиус и объем пор носителя;  $C_v$  – концентрация наносимого вещества в растворе;  $T$  – температура;  $D_{\text{эф}}$  – эффективный

коэффициент диффузии;  $\eta_{\text{ж}}$  – вязкость раствора;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\theta_{\text{с}}$  – угол смачивания;  $\Phi$ ,  $\beta_{\text{кр}}$  – соответственно фактор формы и коэффициент кривизны мениска в поре.

Как видно, величина  $n$  является сложной функцией свойств систем *наносимое вещество – носитель* и *наносимое вещество – условия нанесения*. Проникновение раствора внутрь гранулы носителя совершается во времени. Исследование кинетики продвижения фронта пропитки в глубь гранулы носителя показало, что сначала пропитка идет быстро, затем замедляется, а для насыщения требуется значительное время. Количество нанесенного вещества с течением времени увеличивается до некоторого предела, определяемого природой системы. Скорость пропитки  $dn/dt$  с увеличением  $C_{\text{в}}$  возрастает также до некоторого предела вследствие одновременного увеличения вязкости среды  $\eta_{\text{ж}}$ , замедляющей скорость пропитки. Повышение температуры увеличивает скорость пропитки благодаря одновременному увеличению эффективного коэффициента диффузии и понижению вязкости.

Увеличение поверхности  $S_{\text{н}}$  в случае катализаторов сорбционного типа должно приводить к увеличению  $n$ , однако если оно сопровождается уменьшением радиуса пор, то скорость пропитки может существенно снизиться, вследствие чего при недостаточной скорости пропитки может снизиться и  $n$ . В случае пропиточных катализаторов количество нанесенного компонента наряду с другими факторами определяется объемом пор. Большое влияние оказывают также факторы формы  $\Phi$  и кривизны  $\beta_{\text{кр}}$  пор: с увеличением  $\beta_{\text{кр}}$  скорость пропитки снижается. Увеличение размера зерна обуславливает замедление пропитки и соответственно требует увеличения времени, необходимого для достижения заданной глубины пропитки.

Наиболее существенными для формирования структуры катализатора являются стадии *пропитки* и *сушки*, на которых возможна миграция раствора исходного соединения внутри пор носителя.

**Сушка нанесенных катализаторов.** Необходимой стадией приготовления нанесенных катализаторов является *сушка* гранул, пропитанных раствором соединений активного компонента. Этот процесс в настоящее время довольно хорошо разработан как в теоретическом, так и в практическом отношении. Согласно существующим представлениям, можно выделить три механизма переноса влаги в пористой среде при изотермических условиях:

– диффузионный перенос пара под действием градиента парциального давления паров над менисками разной кривизны;

– капиллярное натекание из широких пор в узкие за счет разницы капиллярных давлений;

– пленочный перенос жидкости под действием градиента расклинивающего давления.

Стадия сушки может оказывать существенное влияние на распределение активного компонента в грануле катализатора. В наименьшей степени режим стадии сушки сказывается на распределении в случае сорбционных катализаторов, у которых активный компонент химически связан с поверхностью носителя.

Распределение жидкости при сушке достаточно малой частицы пористого тела схематически можно изобразить так, как показано на рис. 19.

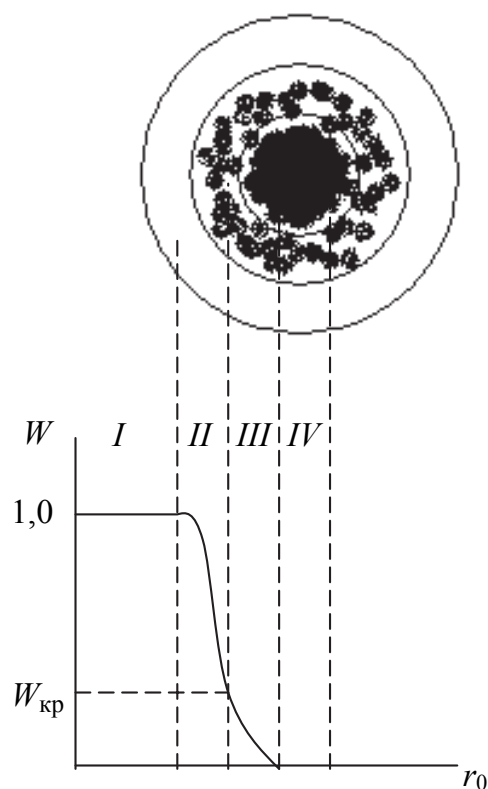


Рис. 19. Распределение жидкой фазы на промежуточной стадии сушки

Предполагается, что жидкость внутри порового пространства образует четыре области:

1) область I – связанная система пор, заполненных жидкостью; влагосодержание  $W = 1,0$ ;

2) область II – внутренняя двухфазная зона, влагосодержание в которой изменяется от 1,0 до  $W_{кр}$ ; внутри этой зоны имеются как связанная система пор, по которой происходит перетекание жидкости из крупных

пор в тонкие, так и отдельные изолированные островки (домены, кластеры), заполненные жидкостью, но окруженные пустыми порами;

3) область *III* – внешняя двухфазная зона, в которой влагосодержание изменяется от  $W_{кр}$  до 0; здесь жидкая фаза находится только в несообщающихся доменах;

4) область *IV* – «сухая» зона, в которой влагосодержание практически равно нулю.

Такой характер распределения жидкости при сушке пористого тела обуславливает различные механизмы переноса раствора внутри гранулы катализатора: в зонах *I* и *II*, где  $W > W_{кр}$ , имеет место капиллярное объемное течение жидкости по связной системе пор, заполненных жидкостью. На этих стадиях возможно значительное перераспределение растворенных веществ по грануле катализатора. Перенос в зоне *III* происходит по механизму пленочного течения, а также путем диффузии и конвекции парогазовой смеси; в зоне *IV* перенос обуславливается диффузией и конвекцией парогазовой фазы.

Размеры зон, положение границ между ними зависят от кинетики сушки, определяющей скорости испарения и подвода раствора в зону испарения. Если скорость испарения значительно больше скорости подвода раствора (быстрая сушка), то внутри частицы образуется фронт, разделяющий *I* (где  $W = 1$ ) и *IV* (где  $W = 0$ ) зоны, а двухфазные области отсутствуют. В противном случае, когда скорость подачи раствора к зоне испарения больше скорости испарения, что имеет место при медленной сушке, двухфазная область постепенно распространяется на весь объем частицы.

При быстрой сушке, когда подвод тепла и отвод пара из зоны испарения совершаются значительно быстрее, чем подвод раствора вследствие капиллярного натекания, пленочного переноса и переконденсации, перераспределение не происходит, и активный компонент распределяется сравнительно равномерно. В противоположном случае, когда скорость испарения меньше скорости натекания раствора (медленная сушка), на второй стадии сушки растворенный компонент выносится к зоне испарения и, следовательно, происходит перераспределение активного компонента. Этот процесс продолжается до исчезновения связанных областей и раствора. В результате такого механизма в катализаторах, высушенных в режиме быстрой сушки, активный компонент должен находиться в высокодисперсном состоянии. Медленная сушка благодаря постепенной подпитке образовавшихся частиц наносимого соединения новыми порциями раствора способствует образованию сравнительно крупнодисперсных частиц.



Системы промежуточного – сорбционно-пропиточного – типа, когда сорбционная способность носителя ограничена и избыточное, сверх адсорбированного, количество активного вещества находится внутри пористого пространства носителя, характеризуются полидисперсностью. Адсорбированная часть исходного вещества образует высокодисперсные частицы активного компонента, избыточная – крупнодисперсные.

**Распределение активного вещества в нанесенных катализаторах.** Важным свойством нанесенных катализаторов является неравномерность распределения активного компонента по объему гранулы. По характеру распределения активного компонента принято деление нанесенных катализаторов на четыре основных типа.

В катализаторах I типа (рис. 20, *а*) активный компонент распределен равномерно. Использование катализатора с таким распределением наиболее целесообразно для проведения медленных реакций, протекающих в кинетической области. У катализаторов II типа (так называемых «корочковых») (рис. 20, *б*) активный компонент сосредоточен у периферии гранулы. Такое распределение пригодно для проведения быстрых реакций, при которых внутренняя часть зерна все равно не используется из-за диффузионного торможения. У катализаторов III типа (рис. 20, *в*) активный компонент сконцентрирован в центре гранулы («яичный желток»), их целесообразно применять в условиях интенсивного абразивного износа или отравления катализатора. У катализаторов IV типа (рис. 20, *г*) активный компонент расположен в средней области, удаленной как от центра, так и от внешней поверхности зерна. Такое распределение полезно, когда центральная часть зерна не используется из-за диффузионных ограничений, а внешняя часть подвергается отравлению или интенсивному истиранию.

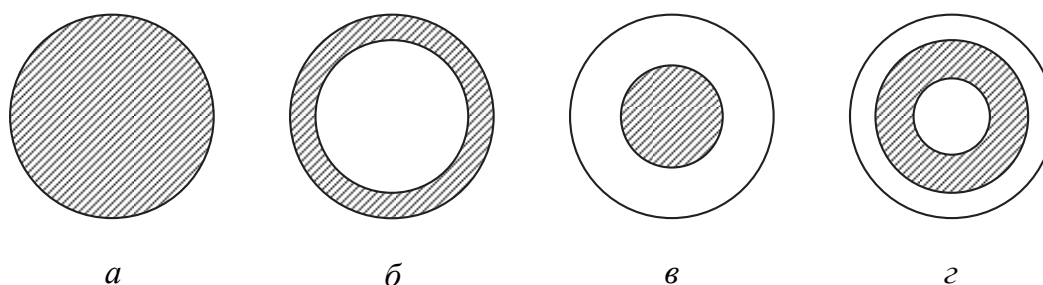


Рис. 20. Схематическое изображение распределения активного компонента в катализаторах:

*а* – I тип; *б* – II тип; *в* – III тип; *г* – IV тип

В зависимости от назначения катализатора целесообразно как равномерное, так и неравномерное распределение. В первом случае

образуются более дисперсные и термостойкие катализаторы. Обычно применяют катализаторы с равномерным распределением активного компонента. Но когда реакция протекает в диффузионной области и активный компонент, находящийся во внутренней части гранулы, используется не полностью, более целесообразным может оказаться неоднородное распределение II типа. Катализаторы III и IV типов широкого практического применения пока не получили.

В зависимости от типа катализатора и характера взаимодействия носителя с реакционной средой механизм образования неравномерности распределения различен: в случае катализаторов сорбционного типа формирование распределения активного компонента происходит на стадии пропитки, и в процессе удаления растворителя на стадии сушки существенные изменения распределения активных компонентов (или их предшественников) не имеют места. При нанесении несорбирующегося соединения первоначально имеет место макрооднородное распределение, однако в процессе сушки вследствие капиллярного перемещения раствора происходит существенное изменение распределения растворенного вещества внутри порового пространства носителя.

Методы получения катализаторов нанесением обладают достоинствами и недостатками, поэтому при выборе методов получения приходится оценивать преимущества каждого и соответствие их требованиям, предъявляемым к катализаторам для данного процесса. Так, метод пропитки вследствие его простоты и доступности целесообразно использовать для получения низкопроцентных катализаторов, когда расход исходного вещества невелик или количество его находится в пределах адсорбционной способности носителя. При нанесении неадсорбирующего активного компонента большой концентрации необходимо предусмотреть меры предотвращения выноса активного компонента на периферию зерна либо использовать какой-либо другой метод.

Более перспективными являются сорбционные методы, в основе которых лежит химическое связывание исходного соединения с носителем. При приготовлении катализаторов этого типа необходимо исходить из соединений активного компонента, достаточно сильно сорбирующихся на заданном носителе, или, если это по каким-либо причинам невозможно, модифицировать носитель введением другого компонента, создавая таким образом «биэлементный» катализатор. Выбор исходного соединения активного компонента определяется конкретными условиями производства, его стоимостью, капитальными затратами на обеспечение пожаро- и взрывобезопасности и др.

## Лекция № 12



# ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕХАНИЧЕСКИМ СМЕШЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Известно, что обычно активность и селективность катализаторов (контактных масс) сложного состава определяются не столько свойствами индивидуальных веществ (например, оксидов в случае оксидных образцов), сколько свойствами продуктов их взаимодействия – соединений стехиометрического или нестехиометрического состава, образующихся в процессе получения и являющихся истинными активными компонентами катализаторов. Такие активные компоненты могут образовываться при использовании способов, основанных на смешении твердых исходных веществ.

Функциональная схема получения катализаторов методом смешения исходных веществ представлена на рис. 21.

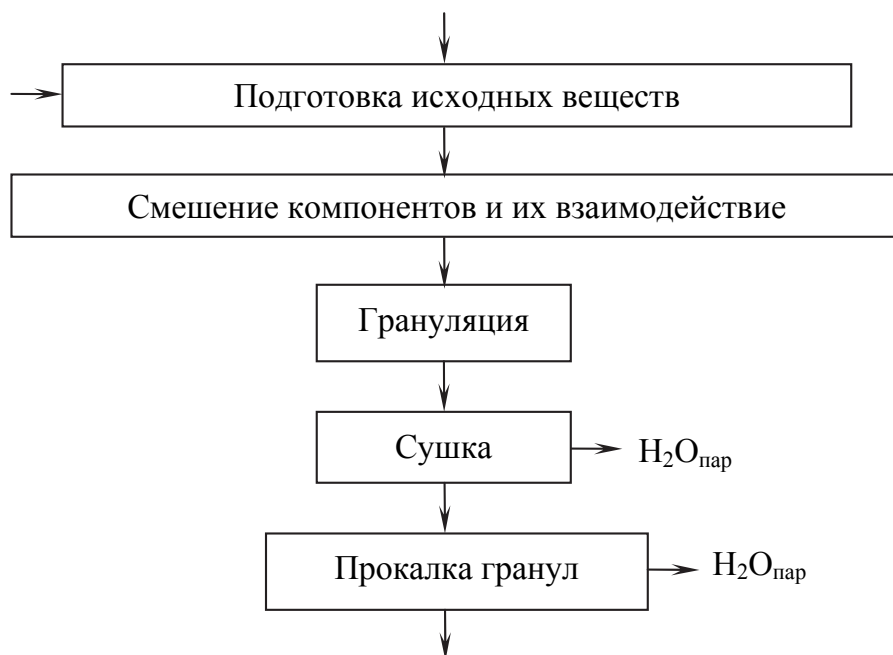


Рис. 21. Функциональная схема получения катализаторов способом смешения

Основной технологической стадией является стадия, на которой происходит химическое взаимодействие между реагентами, т. е. формирование активного компонента. Взаимодействие между компонентами смеси может протекать:

а) путем непосредственного взаимодействия между твердыми компонентами смеси;

б) при участии газовой фазы; в) при участии жидкой фазы.

В соответствии с этим способы, относящиеся к рассматриваемому классу, можно разделить на следующие большие группы:

1) смешение сухих компонентов;

2) смешение сухих или гелеобразных компонентов в присутствии жидкой фазы;

3) смешение компонентов, образующих в процессе разложения твердых соединений газообразные продукты.

**Смешение сухих компонентов.** Согласно современным представлениям, основанным на многочисленных исследованиях, процесс взаимодействия между твердыми частицами оксидов имеет типичный гетерогенный характер. Скорость реакции и степень превращения реагентов определяются скоростью их диффузии через слой продуктов реакции. Существует ряд представлений о механизме взаимодействия между частицами твердых веществ, в частности оксидов.

Во всех случаях независимо от применимости той или иной модели на скорость взаимодействия существенно влияет структура слоя продуктов реакции: пористый слой не оказывает серьезного сопротивления диффузии реагирующих веществ к реакционной поверхности, плотный слой, напротив, сильно ее замедляет. В свою очередь, структура слоя зависит от отношения молярных объемов исходных веществ и продуктов их взаимодействия. Если продукт реакции имеет меньший объем, чем исходное вещество, то образующийся слой продукта будет пористым, в противном случае – плотным. Обозначив через  $m_p$  и  $m_n$  массы реагента и получаемого из него продукта,  $\rho_p$  и  $\rho_n$  – их плотности, можно записать, что при  $m_n / \rho_n < m_p / \rho_p$  образуется пористый слой, а при  $m_n / \rho_n > m_p / \rho_p$  – плотный.

По сравнению с реакциями, протекающими в жидкой фазе, например при получении осадков, взаимодействие в твердой фазе идет очень медленно и приобретает заметную скорость при температурах  $\geq 1000^\circ\text{C}$ . Это обусловлено малой скоростью диффузии компонентов к зоне реакции. Из представлений о диффузионном механизме взаимодействия между частицами реагентов в твердой фазе следует однозначный вывод, что для увеличения скорости этого процесса

необходимо увеличить поверхность соприкосновения между частицами реагентов, т. е. их дисперсность. При этом одновременно уменьшается толщина слоя продуктов реакции, через который происходит диффузия, что также приведет к увеличению скорости реакции. Кроме того, скорость реакции повышается, если молекулы хотя бы одного из реагирующих веществ поступают из жидкой или газовой фазы.

На глубину взаимодействия между сухими оксидами и гидроксидами оказывают влияние следующие факторы: а) кристаллическая структура оксидов; б) размер зерен компонентов в смеси; в) температура прокаливания смеси; г) дисперсность частиц компонентов смеси. Следует особо подчеркнуть, что реакция взаимодействия между оксидами с заметной скоростью протекает только при очень высоких температурах – области достаточно интенсивной объемной диффузии. Увеличение размера зерен оксидов, упрочнение кристаллической структуры и повышение температуры предварительного прокаливания снижают степень превращения реагентов.

При использовании современного размольного оборудования скорость твердофазного взаимодействия можно увеличить во много раз. Для тонкого размола применяются барабанные или вибромельницы. В барабанных мельницах при вращении барабана шары увлекаются центробежной силой вверх и по достижении некоторой высоты падают на стенку барабана. В вибромельнице шары под действием вибратора совершают неупорядоченные движения. Обычно в шаровой мельнице материал можно измельчать до величины  $\sim 50$  мкм. Дальнейшего уменьшения размера частиц можно достичь, только резко увеличив продолжительность операции размола. Благодаря гораздо большему числу столкновений вибромельница позволяет осуществлять размол значительно интенсивнее, вследствие чего аморфизация кварца, например, достигается после 30-минутного помола, в то время как в обычной шаровой мельнице для этого требуются сотни часов.

В результате тонкого измельчения реагентов возможны (и действительно происходят) значительные изменения ряда физико-химических свойств изучаемых систем, а именно:

а) уменьшение размера частиц, обуславливающее увеличение доли поверхностных атомов (молекул); хотя, согласно термодинамическим расчетам, заметного изменения свойств частиц можно ожидать только при их размерах  $\leq 10^{-6}$  см, реально они наблюдаются и у частиц значительно больших размеров;

б) механическое нарушение кристаллической структуры поверхностных слоев, превращение их в квазиаморфное состояние с повышенным значением свободной энергии;

в) обнажение новых поверхностей реагентов в результате скалывания продуктов реакции с поверхности частиц и образование в результате этого нескомпенсированных валентностей – свободных радикалов. Благодаря этому возрастают их растворимость, реакционная способность и другие свойства.

***Получение катализаторов смешением компонентов в присутствии жидкой фазы.*** Скорость взаимодействия значительно возрастает, если содержатся жидкие вещества, легко взаимодействующие с активным компонентом и образующие с ним растворимые соединения. Например, в системе  $\text{ОКН(ОКЦ)} - \text{СА}(\text{СА}_2) - \text{NH}_4\text{ОН}$  (где  $\text{ОКН(ОКЦ)}$  – оксикарбонат никеля или цинка;  $\text{СА}$  – алюминат кальция) получается легкорастворимый аммиачный комплекс никеля, который реагирует с носителем, образуя никельалюмокальциевый комплекс. Возникающие после восстановления высокодисперсные кристаллики металлического никеля обуславливают появление высокой каталитической активности.

Классическим методом получения катализаторов путем смешения исходных веществ является метод получения цинкхромового катализатора синтеза метанола. «Мокрый» метод состоит в смешении порошка оксида цинка с хромовым ангидридом в присутствии воды при массовом отношении воды к сумме сухих компонентов, равном 1,3. В процессе смешения происходит взаимодействие оксида цинка и хромовой кислоты с образованием основного хромата цинка, обладающего сетчатой структурой. При сушке избыточная вода удаляется, остающаяся масса имеет крупнопористую структуру с большим объемом пор.

«Сухой» метод приготовления состоит в смешении порошка оксида цинка с хромовым ангидридом и отличается значительно меньшим количеством добавляемой воды, которую вводят в смесь постепенно при растирании порошка. Вода добавляется в количестве 16% от массы сухих компонентов. В результате взаимодействия оксида цинка с хромовой кислотой также образуется основной хромат цинка  $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn(OH)}_2$ . Полученный таким образом полидисперсный порошкообразный материал состоит из агрегатов сросшихся кристаллитов основного хромата, размер которых приблизительно такой же, как и у исходного оксида цинка. Затем этот материал таблетуют.

Сравнение физической структуры хроматов, полученных обоими методами (табл. 9), показывает, что величины поверхности и средний



размер элементов исходного оксида цинка и катализаторов, полученных «сухим» методом, одинаковы; образцы, полученные «мокрым» методом, характеризуются более развитой поверхностью, меньшим размером элементов структуры и значительно большим объемом пор, что указывает на большую прочность связи внутри агрегатов хромата, вследствие чего они меньше разрушаются при таблетировании. Механизм формирования активного компонента в случае «сухого» и «мокрого» методов различен. В первом случае реакция между компонентами начинается на поверхности кристаллов ZnO и постепенно развивается вглубь. Размер кристаллов образующегося основного хромата определяется размером частиц ZnO. При «мокром» способе, в условиях избытка воды, оксид цинка вначале растворяется, взаимодействует с хромовой кислотой и затем кристаллизуется в виде основного хромата. Поэтому размер частиц хромата не зависит от дисперсности исходного оксида цинка.

Таблица 9

**Сравнение пористой структуры невосстановленных цинкхромовых катализаторов, полученных «сухим» и «мокрым» методами**

Метод получения	Образец	Давление таблетирования, $\times 10^{-2}$ , МН/м <sup>2</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, нм	Объем крупных пор, мм <sup>3</sup> /г	Средний радиус крупных пор, нм
—	Оксид цинка (исходный порошок)	—	3–5	400	—	—
«Сухой»	Катализаторная масса (порошок)	—	2–4	500	98	250
	Таблетированный катализатор	3,95	2,5–3,5	500	79	500
		7,90	2,5–3,5	500	32	50
«Мокрый»	Катализаторная масса после сушки	—	8–14	100	1000	220
	Катализаторная масса после размол	—	16	100	990	220
	Таблетированный катализатор	3,95	10	150	134	40
		7,90	13	—	90	35
		—	—	—	—	—

Недостатком метода смешения являются высокие энергозатраты на размол, поэтому добиваться измельчения частиц до размера менее



5 мкм нерентабельно. Использование крупных частиц (более 10 мкм) нецелесообразно, так как приводит к появлению микро- и макронеоднородностей в катализаторной массе, вследствие чего ухудшаются условия взаимодействия между компонентами и снижается удельная каталитическая активность, а также формуемость катализаторных паст и прочность получаемых катализаторов.

Таким образом, ввиду большого разнообразия химической природы каталитических реакций и их областей использования, универсального метода, пригодного для получения всех катализаторов, не существует. Выбор рационального метода получения катализатора зависит от многих параметров. Кроме перечисленных выше, сюда относятся и экономические факторы: стоимость сырья, его доступность, масштабы производства. Поэтому в каждом конкретном случае разработчикам приходится искать разумное решение, на каком из методов остановить свой выбор. Знание общих закономерностей формирования состава и пористой структуры катализаторов может значительно облегчить эту задачу и сократить время, затрачиваемое на разработку новых катализаторов и усовершенствование уже известных.

Наиболее перспективным с точки зрения отсутствия сточных вод представляется метод смешения исходных компонентов – гидроксидов или карбонатов. Несмотря на значительные достоинства (простоту и отсутствие вредных побочных продуктов, образующихся в процессе получения катализаторов), метод смешения обладает и существенными недостатками: 1) взаимодействие между компонентами, находящимися в твердой фазе, происходит значительно медленнее, чем при осаждении из растворов; 2) трудно добиться идеально равномерного смешения компонентов, что может вызвать невоспроизводимость химического состава продукта и, следовательно, физических и каталитических свойств; для достижения высокой степени превращения реагентов необходимо применять механическую обработку, что связано с использованием сложного и дорогостоящего оборудования для тонкого измельчения и больших энергетических затрат; 3) смешиваемые вещества также необходимо каким-то образом получать. Если в основу получения исходных веществ будет положен способ, включающий образование не утилизируемых стоков, то существенное преимущество метода смешения отпадает. Метод смешения приобретает существенные преимущества, если в качестве исходных веществ использовать природные материалы или материалы, получаемые безотходными способами, например термической возгонкой из руд, как в случае  $ZnO$ .

Таким образом, все используемые в практике методы имеют как достоинства, так и недостатки. С точки зрения формирования химического и фазового состава, создания заданных пористой структуры и прочностных свойств наиболее близок к оптимальному метод осаждения, но недостатком этого метода является образование большого количества стоков, содержащих побочные продукты осаждения. Поэтому целесообразно использовать метод осаждения для получения многотоннажных продуктов, когда рентабельна утилизация стоков и выбросов с выпуском дополнительных продуктов, имеющих народнохозяйственное значение. Это несколько осложняет технологическую схему производства, однако благодаря такой организации становится возможным выпуск дополнительной продукции, а основное производство превращается практически в безотходное. В тех случаях, когда есть возможность получать полупродукты независимым методом (например, пирогенетическим разложением природных и или синтетических веществ), может оказаться выгодным метод смешения в присутствии реакционноспособной жидкости, поверхностно-активных веществ и при интенсивном механическом воздействии.

Таким образом, ввиду большого разнообразия химической природы каталитических реакций и их областей использования, универсального метода, пригодного для получения всех катализаторов, не существует. Выбор рационального метода получения катализатора зависит от многих параметров. Кроме перечисленных выше, сюда относятся и экономические факторы: стоимость сырья, его доступность, масштабы производства. Поэтому в каждом конкретном случае разработчикам приходится искать разумное решение, на каком из методов остановить свой выбор. Знание общих закономерностей формирования состава и пористой структуры катализаторов может значительно облегчить эту задачу и сократить время, затрачиваемое на разработку новых катализаторов и усовершенствование уже известных.

## Лекции № 13, 14



# **ГРАНУЛЯЦИЯ КАТАЛИЗАТОРНЫХ МАСС. ГАЗОФАЗНАЯ ФОРМОВКА. ЖИДКОСТНАЯ ФОРМОВКА. ЭКСТРУЗИЯ. ФОРМОВАНИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАСС. ОКАТЫВАНИЕ. ТАБЛЕТИРОВАНИЕ**

Катализаторным материалам, полученным на технологических стадиях, нужно придать необходимые форму и размер, определяемые как условиями эксплуатации, так и собственными свойствами. Для процессов, протекающих с большим выделением тепла, особенно если наложение диффузионного торможения обуславливает ухудшение селективности, целесообразно проводить реакцию в кипящем слое на порошкообразном катализаторе с частицами сферической формы. Для очень быстрых процессов можно применять катализатор с гранулами кольцеобразной или блочной формы сравнительно большого размера, позволяющими снизить сопротивление потоку газов в реакционном аппарате.

В зависимости от назначения катализатора и свойств формируемого материала методы грануляции, используемые в промышленности, можно разделить на три класса:

- 1) формование веществ, находящихся в жидкой фазе – золь и смесей золь с гелеобразными или твердыми компонентами;
- 2) формование концентрированных пастообразных масс;
- 3) формование порошкообразных масс.

В первом случае масса представляет собой золь или разбавленную суспензию твердой фазы в золе. Вязкость такой массы несколько сантипуаз, и поэтому возможна ее газофазная или жидкостная формовка. Содержание твердой фазы составляет 10–20 мас. %. Более концентрированные массы имеют пастообразную консистенцию, содержание твердой фазы в них 30–70%, а при формовании необходимо применять значительные механические усилия. Порошкообразные массы содержат около 90% твердой фазы и сыпучи.

Несмотря на значительные различия в физических свойствах, все массы можно представить состоящими из трех компонентов: высоко-

дисперсных твердых частиц, гидратированной коллоидной части и дисперсионной среды. Различие в физических свойствах может быть обусловлено разным соотношением этих фракций.

### ❖ Формование разбавленных катализаторных масс

Образование гранул твердой фазы из жидкой среды может происходить при диспергировании золя в газообразную (воздух, топочные газы) или жидкую среду. В соответствии с этим можно рассматривать грануляцию *газофазную* и *жидкостную*. Выбор метода определяется требованиями, предъявляемыми к катализатору, и свойствами формуемой массы. По способу газофазной формовки обычно получают микросферические частицы, жидкофазная формовка дает сферические частицы, размер которых можно изменять в широких пределах, а кроме того, можно получать гранулы и несферической формы, например кольца, цилиндры и др. Исходным материалом для распылительной и жидкостной формовки являются золи и псевдозоли, получаемые конденсацией истинно растворенных веществ в первом случае и пептизацией гелей – во втором.

При использовании катализаторов, особенно в кипящем слое, происходит более или менее сильное истирание их и унос пыли, обуславливающие как уменьшение количества катализатора в контактном аппарате, так и загрязнение продуктов реакции катализаторной пылью, что может приводить к неблагоприятным последствиям: полимеризации продуктов, забивке газопроводов и т. п. Поэтому очень важной характеристикой катализаторов являются прочность и износоустойчивость, определяющие их долговечность и стабильность работы всей системы в целом. Прочность катализаторов зависит от их химического состава, пористой структуры, условий формовки и сушки.

**Газофазная формовка.** Формование в газообразной среде обычно производится в так называемой распылительной сушилке. Простейший вариант ее представляет собой полую башню, в верхнюю часть которой через распылительное устройство подается формуемый материал и теплоноситель – перегретый пар, горячие дымовые газы или воздух.

Газообразное формование основано на быстрой коагуляции золя или тонкой суспензии коллоидного осадка (коагеля) при прохождении через сушильное пространство. Пролетая по высоте сушилки и соприкасаясь с нагретым теплоносителем, капля должна успеть принять форму, более или менее близкую к сферической, и подсохнуть настолько, чтобы частица не потеряла форму при дальнейшей транспортировке.

Поэтому свойства масс и конструкция сушилки взаимообусловлены и должны отвечать некоторым требованиям. В частности, формуемая масса не должна коагулировать слишком быстро, чтобы данный процесс не приводил к забивке трубопроводов; вместе с тем коагуляция не должна быть слишком медленной, иначе за время пребывания в сушилке частица не успеет принять требуемую форму. Концентрация суспензии или золя, с одной стороны, не должна быть слишком высокой, так как при этом возможна забивка труб, с другой – слишком разбавленная масса требует длительной сушки для удаления заданного количества  $H_2O$  и приобретения достаточной прочности. Естественно, что габариты сушилки, температура входящего теплоносителя и выходящих газов должны соответствовать свойствам формуемой массы. Результаты многочисленных исследований показали, что свойства получаемых частиц – их размер, форма, прочность – зависят от конструкции сушилки, условий распыления, природы формуемого материала, вязкости среды, концентрации твердой фазы.

Для эксплуатации катализатора большое значение имеет форма частиц, которая, с одной стороны, влияет на структуру кипящего слоя, а с другой – определяет прочность гранул и, следовательно, срок службы катализатора. При распылении наряду с плотными сферическими образуются также пустотелые частицы неправильной формы – «горшковидные» и полые «каналиковидные». Естественно, что наиболее прочными будут частицы, имеющие форму, близкую к сферической. При прочих равных условиях форма частиц зависит от размера капель: из мелких чаще всего образуются сплошные частицы в форме многогранников; из средних и больших капель формируются «горшковидные» и «каналиковидные» частицы. Следует, однако, иметь в виду, что снижать размер частиц катализаторов ниже некоторого предела нельзя по условиям эксплуатации, поэтому в каждом случае необходимо искать оптимальные размеры капель и концентрацию суспензии.

При распылении коллоидных систем, содержащих твердую фазу, гранулометрический состав продукта распыления зависит от состава и размера твердых частиц. Кроме того, на форму и прочность частиц влияет концентрация твердой фазы: с ростом концентрации форма частиц изменяется от вытянутой каплеобразной до сферической, а затем неупорядоченной.

Некоторое влияние на физические свойства катализаторов оказывает также температура теплоносителя: повышение температуры воздуха на входе в сушильную камеру от 155–160 до 175°C обуславливает

увеличение размера поверхности и прочности частиц, а также уменьшение доли частиц диаметром больше 88 мкм.

**Жидкостная формовка.** Большее распространение получила так называемая жидкостная формовка, состоящая в том, что золь формующего вещества тем или иным способом вносят в колонну, заполненную двумя несмешивающимися жидкостями. Верхний слой, в котором происходит образование гранулы, состоит из жидких углеводов. В нижней части, где происходит отверждение гранулы, находится водный раствор коагулятора. Процесс жидкостного формования состоит из следующих стадий:

- приготовление золя (псевдозоля);
- формирование частиц;
- синерезис геля;
- ионообмен и промывка.

Этим методом формируют золи и псевдозоли, а также так называемые гетерогелевые системы, представляющие собой суспензию твердых частиц, например цеолитов, в золе. Полученный золь тем или иным способом диспергируют в верхней части формовочной колонны, в которой находится слой углеводов. В процессе движения через слой масла под действием поверхностного натяжения на границе раздела золь – масло капли золя принимают сферическую форму. Нижняя часть колонны заполнена раствором электролита или воды. При прохождении капли через этот слой золь должен коагулировать, а гранула – приобрести прочность, необходимую для того, чтобы сохранить форму при дальнейших операциях. После коагуляции частицы поступают в аммиачный или солевой раствор для стадии синерезиса, после чего их промывают, сушат и прокаливают.

Размер гранул катализатора зависит от концентрации золя и конструкции диспергирующего устройства, с помощью которого золь вносится в слой углеводов и может варьироваться от нескольких десятков микрометров до нескольких миллиметров. Для получения микросферических частиц золь распыляют в слое формовочного масла с помощью форсунки под давлением воздуха. Гранулы более крупных размеров получают, направляя поток золя на специальные формующие устройства – сита, конусы и т. п.

Золь, подвергаемый жидкостной формовке, должен обладать оптимальными текучестью, вязкостью, скоростью коагуляции и застудневания. В частности, очень важным свойством золя, определяющим возможность его формирования этим методом, является скорость его коагуляции, которая должна быть подобрана таким образом, чтобы за



время движения капли через слой масла успела сформироваться сферическая гранула и достаточно упрочниться при прохождении через слой электролита. Если скорость коагуляции меньше оптимальной и гранулы не успевают упрочниться, то на последующих стадиях они могут разрушиться и выход готового продукта снизится. Если, напротив, скорость коагуляции выше оптимальной, то может происходить преждевременное застудневание золя в смесителе, диспергаторе и т. д., приводящее к нарушению технологического процесса – образованию гранул неправильной формы и потому непрочных. На скорость коагуляции оказывают влияние концентрация, pH и температура золя.

Жидкостная формовка используется для получения сферических гранул силикагеля как адсорбента и носителя каталитически активных веществ, алюмокремниевых катализаторов, оксидов алюминия.

В отличие от систем на основе  $\text{SiO}_2$ , в системах на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более пригодным исходным материалом оказались не истинные золи, а псевдозоли – продукты пептизации гидроксида алюминия кислотой. Псевдозоли представляют собой коллоидные системы высокодисперсных частиц псевдобемита, стабилизированных основными солями алюминия, легко коагулирующие при повышении pH; их получают обработкой промытого гидроксида соляной или азотной кислотой. Как исходный материал для получения гранулированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  псевдозоли обладают рядом преимуществ по сравнению с золями, так как содержание основного вещества в них значительно выше, а побочных продуктов (солей) – меньше. Свойства псевдозолей оказывают большое влияние на формуемость и качество получаемых гранул, поэтому к ним предъявляется ряд требований:

а) они должны быть достаточно стабильны и обладать тиксотропностью, чтобы не было преждевременного загустевания в реакторе, коммуникациях и пр.;

б) за время прохождения водного слоя должны происходить коагуляция золя и отверждение гранул, иначе при последующих операциях произойдет деформация и даже разрушение гранул, вследствие чего выход сферических частиц уменьшится;

в) для пептизации осадка необходимо минимальное количество кислоты, так как большой расход кислоты усложнит утилизацию стоков.

### ❖ Формирование пастообразных масс. Экструзия

Большое распространение получили методы грануляции, основанные на экструзии пастообразных масс. Экструзионная формовка



базируется на определенных структурно-механических свойствах формуемых систем, их способности под влиянием механических воздействий снижать пластическую прочность, а после снятия напряжения вновь ее восстанавливать. Благодаря этому под действием механических усилий формовочной машины (шнек, лопасти, приспособление для протирки) масса становится менее вязкой, приобретает пластичность и поддается продавливанию через фильеру. После выхода из фильеры и снятия напряжения происходит тиксотропное восстановление пластической прочности, отформованные гранулы становятся пригодными для дальнейшей транспортировки.

Для формовки в промышленных условиях существует много разновидностей формовочных машин. Наиболее распространенными являются протирочные и шнековые, различающиеся интенсивностью механических усилий, которые прилагаются к массе для образования гранулы. Возможность экструдирования той или иной конкретной массы и параметры машин, необходимых для этого, определяются ее структурно-механическими свойствами. Работами П. А. Ребиндера и его школы найдено, что эффективными методами регулирования реологических свойств формуемых масс могут служить:

- изменение влажности;
- введение малых добавок электролитов и поверхностно-активных веществ;
- смешение материалов с различными структурно-механическими свойствами;
- механическая обработка дисперсных систем.

**Влияние влажности пасты, добавок на свойства продуктов формовки.** Согласно представлениям физико-химической механики коллоид, будь то разбавленный золь или паста, является системой твердых частиц, распределенных в дисперсионной среде, например воде.

Содержание воды в системе, толщина гидратных оболочек и соотношение между количеством «свободной» и «связанной» воды в значительной мере определяют реологические и другие свойства системы. Исследование влияния содержания воды на структурные характеристики системы показало, что по мере увеличения влажности  $W$  пластическая прочность уменьшается. Экспериментальными исследованиями установлено, что оптимальным для экструзионного формования керамических материалов является влагосодержание, при котором гидратные оболочки уже достигли максимального развития, а свободной воды нет. Если содержание воды меньше оптимального, то пластическая прочность массы велика и масса формуется плохо;

если, напротив, влажность массы выше оптимальной, в системе со-держится свободная вода и формуемость также ухудшается.

Повышение содержания воды в пасте при формовании ванадий-диатомитового катализатора СВД от 24 до 36% позволяет снизить давление, необходимое для продавливания пасты через фильеру, от 200 МПа практически до нуля. Общий объем пор при этом возрастает от 0,27 до 0,40 см<sup>3</sup>/г, в результате чего увеличивается каталитическая активность. Для получения активного катализатора паста должна со-держат не менее 30% воды.

Влажность пасты перед формовкой оказывает большое влияние и на пористую структуру силикагелей, получаемых осаждением ко-агелей из растворов силиката натрия в присутствии азотнокислого аммония с последующей пластификацией и формовкой. При умень-шении содержания воды в геле от 88 до 67% объем пор уменьшается более чем в 2 раза, а преобладающий радиус пор – в 3 раза.

Таким образом, влажность пасты перед формовкой является важ-ным фактором, влияющим на ее реологические свойства и формиро-вание структуры катализаторов. Реологические свойства, от которых зависит формуемость пасты, определяются развитием гидратных обо-лочек вокруг частиц. Оптимальные свойства достигаются при полном развитии этих оболочек. При недостаточном содержании воды фор-муемость ухудшается вследствие повышения пластической прочно-сти. При избытке воды формуемость также ухудшается из-за чрезмер-ного снижения пластической прочности и разжижения массы.

Максимальный объем пор зависит в основном от содержания воды в исходной пасте. Если бы можно было удалить всю интер-мицеллярную жидкость (в данном случае воду) в отсутствие капил-лярных сил, сжимающих структуру, то объем пор  $V_{\Pi}$  определялся бы объемом воды, заключенной в геле, следующим образом:

$$V_{\Pi} = \frac{W}{1 - W} \rho_{\text{ж}},$$

где  $W$  – влажность, г H<sub>2</sub>O/г пасты;  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность воды или другой ин-термицеллярной жидкости.

В действительности, однако, реальный объем пор значительно меньше. Как видно из табл. 10, степень усадки объема пор  $V_{\Pi} / V_{\text{в}}$  под действием капиллярных сил при сушке весьма велика: для паст сили-кагеля с разной влажностью объем пор составляет всего 20–30% от максимально возможного. Существенно изменяются также характери-стики пористой структуры: при уменьшении содержания воды в пасте

только на 30% объем пор уменьшается в 2,7 раза, а средний радиус пор – примерно в 4 раза. Прочность при этом повышается.

Реологические свойства и соответственно формуемость масс изменяют введением различных добавок, которые можно разделить на два класса: неорганические и органические, поверхностно-активные вещества.

Таблица 10

**Влияние влажности пасты на пористую структуру высушенных силикагелей**

Содержание воды в геле, мас. %	Объем пор $V_{\text{п}}$ , см <sup>3</sup> /г	Объем воды на 1 г SiO <sub>2</sub> $V_{\text{в}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{п}} / V_{\text{в}}$	Преобладающий радиус пор, Å
88,0	1,60	7,30	0,22	120
77,0	0,88	3,50	0,25	80
72,8	0,77	2,70	0,28	50
67,0	0,66	2,03	0,32	37

Исследовано влияние малых добавок гуматов натрия, NaOH и Ca(OH)<sub>2</sub> на реологические свойства глин, которые обладают следующими характеристиками: первый вид формуется хорошо без добавок; второй обладает низкими показателями эластичности и периода релаксации, высокой пластичностью; третий вид имеет пониженные значения эластичности и периода релаксации. Характер влияния добавок зависит как от их природы, так и от состава и свойств глины. Так, добавки NaOH отрицательно влияют на условный статический передел текучести и пластическую вязкость масс всех трех видов глин. Введение NaOH в глины второго и третьего вида обуславливает преимущественное развитие пластических деформаций и, следовательно, уменьшение величины периода релаксации. Введение такой добавки в массы из глин первого вида понижает эластичность и пластичность. Сделан вывод, что добавка щелочных электролитов может быть рекомендована для масс с низкой пластичностью и большим периодом релаксации. Аналогичный результат получен и при введении щелочных гуматов.

Ca(OH)<sub>2</sub> коагулирует коллоидный компонент, что обуславливает необходимость в повышении влагосодержания глины. В массах из глин второго и третьего видов преимущественное развитие получают пластические деформации. Массы из глины первого вида при добавке Ca(OH)<sub>2</sub> упрочняются, а эластичность и пластичность их уменьшаются. В целом добавки Ca(OH)<sub>2</sub> ухудшают соотношение основных реологических показателей. Так как активность и селективность катализаторов

весьма чувствительны к примесям, данный факт следует учитывать при введении добавок.

Эффективность действия поверхностно-активных веществ (ПАВ) зависит от их природы и концентрации. Добавка ПАВ может составлять не более 0,5%. Например, олеиновая кислота ухудшает формуемость, а карбоксиметилцеллюлоза практически не изменяет ее по сравнению с исходной массой. Поверхностно-активные вещества могут служить не только для увеличения, но и для уменьшения вязкости системы. Так, малые добавки (0,2–0,3%) уксусной и муравьиной кислот могут быть эффективными «разжижителями» дисперсий.

**Влияние механической обработки паст.** Распространенным способом изменения структурно-механических свойств дисперсных систем является механическая обработка паст. Особенно существенно это влияние для материалов, состоящих из игольчатых и волокнистых частиц. Изменение реологических свойств наблюдается и при ультразвуковой обработке глинистых дисперсий. В случае глуховецкого каолинита в начальный период времени под действием ультразвука (0–1 мин) происходит разрыв связей между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой, более равномерное распределение дисперсной фазы и образование совершенных гидратных оболочек. Благодаря этому имеют место значительные изменения реологических параметров. При более длительном воздействии ультразвука в результате прогрессирующего диспергирования постепенно образуется новая, более компактная структура. При еще более длительном «озвучивании» разрушается и эта структура и образуется наиболее упорядоченная, плотная и эластичная структура.

Исследованием влажных паст перед формовкой установлено, что в процессе механической обработки происходит более или менее сильное измельчение исходного «скелета» – его деструкция. Степень деструкции исходных частиц зависит от типа смесителя. Например, при смешении этой же массы в Z-образном смесителе степень деструкции составляла всего 43% вместо 70% при смешении на вальцах. В результате обработки на вальцах происходит более плотная упаковка массы и снижение объема макропор от 0,25 до 0,13 см<sup>3</sup>/г для образцов, обработанных в Z-образном смесителе и на вальцах соответственно.

Таким образом, пористая структура продукта будет зависеть как от свойств формуемой массы, так и от конфигурации пластификатора и формирующих устройств: чем выше пластичность массы и сильнее механическое воздействие, тем более тонкопористой структурой будет обладать конечный продукт. Напротив, «жесткие» непластичные

массы будут сопротивляться деструкции и на том же оборудовании будут получаться более крупнопористые структуры.

### ❖ Формование порошкообразных масс

Грануляция порошкообразных масс может производиться несколькими способами. К наиболее распространенным относятся окатывание и таблетирование.

**Окатывание.** В настоящее время способ окатывания используется для гранулирования порошкообразных материалов, главным образом руд в металлургической промышленности и сравнительно редко в производстве катализаторов. Однако этот способ со временем может получить применение для производства катализаторов и адсорбентов.

Способ грануляции окатыванием состоит в том, что увлажненный порошкообразный материал подвергают обработке во вращающемся барабане или на тарельчатом (дисковом) грануляторе. При вращении рабочей части машины (барабана или тарели) частицы порошка под влиянием центробежной силы отбрасываются к стенке. Часть порошка захватывается стенкой и поднимается на некоторую высоту, а затем падает или сползает вниз. При подъеме частицы двигаются совместно со стенкой, практически не перемещаясь друг относительно друга. По достижении некоторой высоты, зависящей от веса частицы, скорости вращения стенки и угла естественного откоса, гранула под действием силы тяжести скатывается вниз. В процессе перемещения сверху вниз гранулы перекатываются по поверхности более мелких частиц, при этом они увеличиваются в размере и уплотняются за счет внедрения в их объем частиц меньшего размера. Наиболее полное перемешивание и уплотнение гранул достигаются при «лавинообразном» режиме скатывания, обеспечивающем возникновение значительных механических усилий при соударениях частиц и гранул. По мере увеличения размера гранулы скорость роста ее замедляется и при достижении определенного размера практически прекращается, благодаря этому из гранулятора могут выходить гранулы со сравнительно узким распределением по размерам. Конечная величина гранул зависит от свойств гранулируемых материалов, количества связующего и параметров машины.

Гранулирование окатыванием можно осуществлять как сухим, так и влажным методом. Сухое гранулирование используется редко, так как прочность получаемого продукта недостаточна и, кроме того, имеет место пыление порошка. Поэтому чаще применяют гранулирование в присутствии воды и водных растворов связующего. Смачивание



производится обрызгиванием массы с помощью форсунок или другим способом. Взаимодействие между частицами порошка при влажном гранулировании происходит через окружающие ее гидратные оболочки, прочность сцепления между ними зависит от толщины оболочек, определяющейся содержанием воды и дисперсностью материала. Капли жидкости, смачивая частицы порошка, способствуют их соединению. Если жидкости мало, то объединение частиц обуславливается адсорбционными силами; если имеется иммобилизованная жидкость – то капиллярными силами.

Оптимальное развитие гидратных оболочек является, хотя и очень важным, но не единственным фактором, определяющим образование гранул: так, железорудные материалы, даже увлажненные до оптимальной величины, практически не комкуются. Это обусловлено тем, что образование комков определяется кинетической энергией частицы, которая зависит не только от скорости, но и от массы. Чтобы происходило образование гранул, гранулируемая масса должна содержать частицы, бóльшие некоторого предельного размера, являющиеся «зародышами» гранул.

Кроме гранулометрического состава исходного материала, большое влияние на свойства гранулята оказывает пластичность формируемого материала. Формуемость материала обусловлена присутствием коллоидных и полуколлоидных частиц, образующих в водной среде коагуляционные структуры и концентрирующихся в поровом пространстве гранул. Пластичность находится в экстремальной зависимости от концентрации твердой фазы в суспензии. Положение максимума пластичности на кривой зависимости ее от концентрации твердой фазы в суспензии определяется коллоидно-химическими свойствами тонкодисперсной части гранулируемого материала и природой жидкой фазы. При введении воды в такие системы образуется структурированная поровая суспензия, твердая фаза которой состоит из коллоидных частиц, пластифицирующих добавок и фракции основного материала, размер частиц которой менее 5–20 мкм, а содержание 1–5%. Например, в качестве пластифицирующей добавки используют бетонит, который легко образует с водой тиксотропную коагуляционную структуру. Формуемость материала зависит как от количества добавки, так и от концентрации поровой суспензии, в обоих случаях наблюдается четко выраженный оптимум.

Формуемость материала можно улучшить введением добавок как к твердой, так и жидкой фазе. При исследовании влияния добавок бетонита и глин на механическую прочность получаемых гранул

установлено, что с увеличением количества махарадзенского бетона, добавляемого к железорудной шихте, прочность гранул на раздавливание вначале резко возрастает, достигая максимума при содержании бетонита 1–2%, затем резко снижается. Ударостойкость (прочность на сбрасывание), напротив, монотонно возрастает. Исследовано также влияние добавок ила, бетонита, глины на выход заданной фракции и прочность гранул оксида магния. Во всех случаях при добавке бетонита и глины выход фракции заданного гранулометрического состава значительно возрастает. Влияние добавок на прочность гранул менее однозначно: заметное увеличение прочности гранул наблюдается только для определенных видов глины, в остальных случаях прочность снижается. Наблюдающуюся экстремальную зависимость прочности на раздавливание от количества вводимого бетонита объясняют тем, что при небольших количествах (до 2%) добавка бетонита способствует повышению прочности гранул вследствие образования и развития пространственных коагуляционных структур в поровых суспензиях. При этом повышаются как пластичность структуры, так и сопротивление сдвигу. Снижение прочности при дальнейшем увеличении добавки бетонита обусловлено недостатком свободной капиллярной воды в шихте и, как следствие этого, неполнотой набухания бетонита. Поэтому количество добавляемого бетонита должно соответствовать влажности шихты.

Хотя введение добавок в твердом виде и позволяет изменять в желаемом направлении свойства шихты при окатке, однако при этом трудно достигнуть равномерного распределения добавки в объеме. Поэтому было предпринято введение добавок в растворенном состоянии. Показано, что введение в состав оксида магния растворов гидроксидов щелочных металлов повышает прочность гранул. Эффективность действия щелочи зависит от молярной массы, вводимого количества и концентрации раствора гидроксида. Наиболее эффективной оказалась добавка 20%-ных растворов KOH, LiOH и RbOH, которые повышали прочность гранул в 15–20 раз.

**Таблетирование.** В тех случаях, когда реологические свойства масс не позволяют гранулировать их перечисленными выше методами, используют метод *таблетирования*, при котором под влиянием давления, приложенного извне, происходит уменьшение первоначального объема порошкообразного материала, сцепление между его частицами и, как следствие, образование прочного тела – таблетки.

Процесс таблетирования состоит из двух основных стадий: сжатия прессуемого порошка и выталкивания таблеток. Процесс сжатия



исходного материала можно разделить на три стадии. На первой стадии происходит уплотнение первоначально рыхлой массы (пресс-порошка). При этом частицы смещаются друг относительно друга, заполняя промежутки. Существенной деформации частиц порошка здесь не происходит, площадь контактов между ними и прочность невелики. По мере увеличения давления происходит деформация частиц материала, имеющая вначале пластический характер (вторая стадия) и заканчивающаяся хрупким разрушением. На этой стадии частицы скользят друг по другу и по стенке матрицы, формируются пористая структура и прочность, обусловленная механическим сцеплением частиц, межмолекулярным взаимодействием поверхностей частиц и т. п. При дальнейшем увеличении давления процесс переходит в третью стадию – объемное сжатие; ее предельным случаем является образование непористого тела. При производстве катализаторов и носителей осуществляется только вторая стадия.

Качество таблеток, их пористая структура и прочность зависят от давления прессования, свойств материала и наличия примесей. При повышении давления до известного предела во всех случаях происходит уменьшение пористости и увеличение прочности таблеток, одновременно увеличиваются внутренние напряжения, действующие в обратном направлении. Поэтому существует некоторое оптимальное давление прессования, обеспечивающее достаточную прочность, долговечность, а также хороший товарный вид таблеток. При давлении ниже оптимального формируются слишком рыхлые, а поэтому непрочные таблетки; при более высоком давлении (перепрессовка), благодаря возникновению внутренних напряжений, также происходит снижение прочности таблетки, а зачастую полное ее разрушение.

В промышленном масштабе таблетирование осуществляется на роторных машинах непрерывного действия, у которых загрузка порошка и выгрузка таблеток происходят автоматически. Слабым местом таблеточных машин является сравнительно быстрая изнашиваемость пресс-инструмента, особенно при таблетировании порошков, обладающих абразивными свойствами.

Для снижения изнашиваемости инструмента, а также снижения давления прессования, необходимого для достижения заданной прочности, полезно вводить в прессуемую шихту некоторые добавки, уменьшающие трение частиц друг о друга и стенки пресс-формы. В настоящее время используют ряд добавок, играющих роль смазки и поэтому облегчающих прессование. Простейшей смазкой является вода, которая может значительно изменять таблетруемость: при

малой влажности материал может не таблетироваться; слишком высокая влажность приводит к потере прочности. Так, показано влияние содержания воды в прессуемом материале на пористую структуру и активность катализаторов СВД: повышение давления прессования обуславливает уменьшение объема пор радиусом более 100 нм. При влажности более 30% усилия прессования невелики, а активность в реакции окисления сернистого газа достаточно высока. При снижении влажности шихты ниже 30% усилия прессования резко возрастают, каталитическая активность значительно снижается. Следует вывод, что для получения активного катализатора формуемая масса должна содержать не менее 30% влаги. Оптимальное количество воды зависит от природы таблетлируемого материала, поэтому для каждого его вида необходимо подбирать оптимальную влажность экспериментально.

Еще более эффективными смазками являются графит, стеариновая кислота, стеараты аммония, магния, кальция и цинка, а также олеиновая кислота и поливиниловый спирт, которые оказывают заметное влияние на таблетлируемость при введении их в шихту уже в количестве 0,1–2,0 мас. %. Исследовано влияние некоторых добавок на таблетлируемость никелевых катализаторов. Катализатор готовили смешением оксидов никеля, алюминия, магния и технически чистого алюмината кальция. В качестве смазок использовали графит, стеариновую и олеиновую кислоты, стеараты аммония, магния, кальция, цинка и поливиниловый спирт. Установлено, что при увеличении давления прессования усилие, необходимое для выталкивания таблетки из матрицы, возрастает. Воздействие смазки на величину усилия выталкивания зависит от ее природы и введенного количества. Введение в состав шихты добавки оптимального состава позволяет существенно снизить усилие выталкивания. Из всех исследованных смазок наилучшими являются графит, стеарат аммония и стеариновая кислота, вводимые в шихту в количестве 2,0; 0,5; 1,0% соответственно. Введение в шихту 1% графита уменьшает трение о стенки матрицы в 1,4 раза, а 1% стеарата аммония – в 1,8 раза во всем диапазоне усилий прессования.

Кроме того, введение в шихту смазок обуславливает изменение прочности получаемых таблеток, зависящее от природы и количества добавки. При увеличении давления прессования образцы с добавками графита, стеарата аммония и стеариновой кислоты значительно повышают прочность вплоть до давления 250 МПа, при дальнейшем повышении давления до 400 МПа – несколько снижают. Образцы с добавками стеаратов кальция, магния и цинка, а также олеиновой кислоты

и поливинилового спирта максимума прочности в зависимости от давления не обнаруживают.

На прочность таблеток оказывает влияние также количество вводимой добавки. С уменьшением количества добавки механическая прочность таблеток возрастает, но одновременно увеличивается и усилие, необходимое для выталкивания их из матрицы. Для получения таблеток с достаточно высокой механической прочностью при относительно небольшом усилии выталкивания рекомендуется таблетировать шихту при давлении 200–350 МПа с добавкой графита (2%) или стеарата аммония (0,5–1%). Наблюдаемые зависимости объясняются тем, что механическая прочность исследуемой системы, содержащей цемент, определяется гидратационным твердением и, следовательно, зависит от доступа воды внутрь таблеток. Повышение количества смазки в шихте затрудняет доступ воды в таблетку а, значит, обуславливает понижение прочности.

Для других катализаторов оптимальными могут быть другие давления и другие смазки, однако в принципе наблюдаемые зависимости должны сохраняться.



# **ПРИМЕРЫ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ (КОНТАКТНЫХ МАСС) И АДСОРБЕНТОВ. КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ. КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА. КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА АММИАКА. КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ SO<sub>2</sub>. СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА НОСИТЕЛЕЙ И АДСОРБЕНТОВ**

### **❖ Катализаторы конверсии углеводородов**

Для паровой, пароуглекислотной, паровоздушной конверсии газообразных углеводородов с целью получения различных технологических газов применяют ряд контактных масс, обычно получаемых нанесением активного вещества на носитель. Для конверсии природного газа в производстве аммиака, метанола и водорода предназначены никелевые катализаторы различных марок.

Используются контактные массы фирмы «Tonce» R-67-7H, R-67, RKS-2-7H, SK-201, широкий спектр катализаторов типа G-90 компании «ЗЮД-КЕМИ», катализаторы фирмы «Алвиго» НИАЛ-18, НИАЛ-03-01, К-905-01, К-87-3 и др.

Важным фактором, влияющим на активность катализатора, является подбор носителя, обеспечивающего большую механическую прочность и высокоразвитую каталитическую поверхность. Наибольшее применение для катализаторов данного типа в качестве носителя нашли оксиды алюминия и магния, портландцемент, шамот, природные глины, пористая керамика. Лучшими промоторами никелевого катализатора, нанесенного на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являются MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>. Содержание никеля в различных катализаторах колеблется от 4 до 20 мас. %. Например, характеристики катализатора ГИАП-3 следующие:

- состав, мас. %:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 93;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1,8; NiO – 5,1;
- плотность,  $\text{г/см}^3$ : насыпная –  $\sim 1,0$ ; кажущаяся – 2,0; истинная – 3,1;
- объем пор, %, – 35;
- удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ , – 5;
- прочность на раздавливание, МПа, – не менее 4,5.

Катализатор выпускают в виде гранул цилиндрической формы ( $14 \times 14$  мм) или колец ( $14 \times 14 \times 5$  мм).

Технологическая схема производства представлена на рис. 22.

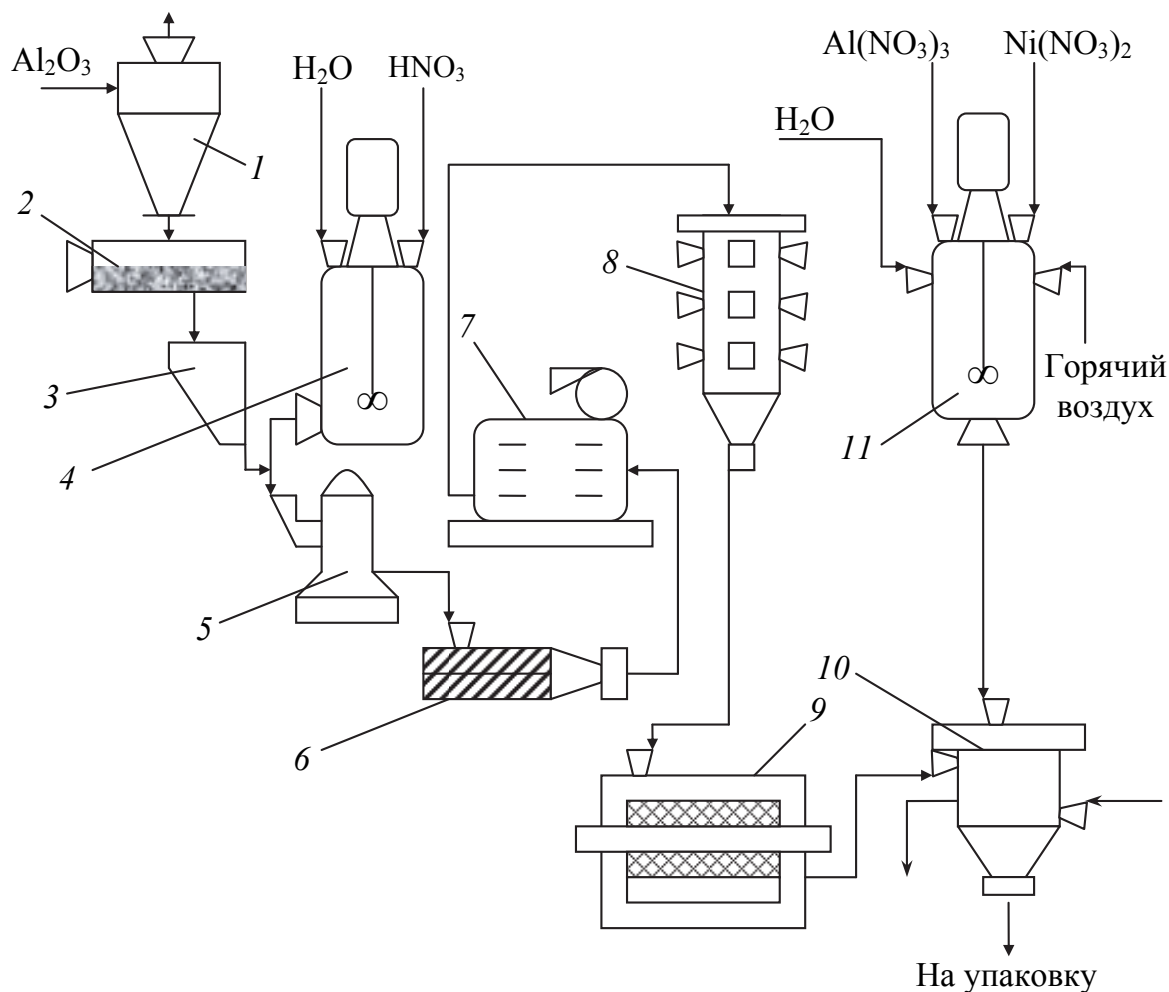


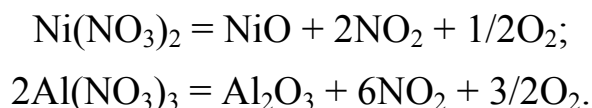
Рис. 22. Технологическая схема получения катализатора ГИАП-3:  
 1 – циклон; 2 – шаровая мельница; 3 – бункер; 4 – реактор для разбавления;  
 5 – бегуны; 6 – формовочная машина; 7 – туннельная сушилка; 8 – шахтная печь; 9 – сита; 10 – пропиточный реактор; 11 – реактор для растворения солей

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%-ную) подают в реактор 4, где ее разбавляют дистиллированной

водой до содержания 19–20%. Размолотый  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 проваливают в тоннельной сушилке 7 в течение 2–10 ч в токе подогретого воздуха. Далее носитель сушат горячими (130–150°C) топочными газами. Для увеличения механической прочности и термостойкости катализатора гранулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  прокаливают при 1000–1400°C в шахтной печи 8 в токе топочных газов, полученных при сжигании природного газа. Температуру в печи поднимают постепенно со скоростью 30°C/ч. По достижении 1400°C  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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.

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. Проникновение раствора внутрь гранул носителя определяется условиями пропитки. Содержание  $\text{SiO}_2$  в носителе должно быть не более 0,5%, так как при температурах выше 900°C никель образует с  $\text{SiO}_2$  неактивный силикат никеля. В исходном носителе нежелательно присутствие  $\text{CuSO}_4$ , 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°C; далее носитель охлаждают до 30–40°C, снова пропитывают и сушат. Количество пропиток определяется содержанием  $\text{NiO}$  в катализаторе. Пропитанный носитель прокаливают в том же реакторе при 450–500°C в течение 5 ч. При переходе от сушки к прокаливанию постепенно увеличивают температуру воздуха, поступающего в трубу: от 350 до 450–500°C в течение 3–4 ч при скорости подъема температуры около 50°C/ч. Разложение солей идет по следующим реакциям:



Катализатор охлаждают в течение 4 ч до 150°C, выгружают и отсеивают от пыли. Заключительным этапом является восстановление никеля водородом при 400°C или парометановой смесью при 600–

800°C. В процессе восстановления образуется металлический никель, являющийся собственно активным веществом (катализатором). При отсутствии кислорода или большого избытка водяного пара приводит к образованию алюмината никеля  $\text{Ni}(\text{AlO}_2)_2$ , неактивного при конверсии метана. Степень конверсии  $\text{CH}_4$  при 800°C составляет не менее 60%.

В последнее десятилетие катализаторы конверсии углеводородов подверглись значительному усовершенствованию. Так, на пример, для паровой конверсии природного газа, которая протекает в трубчатых печах, фирма «Топсе» рекомендует катализатор R-67-7Н, который сочетает в себе последние достижения научных исследований по усовершенствованию технологии и формы гранул катализатора (контактной массы). Таблетка катализатора имеет форму цилиндра с семью отверстиями (7Н), что обеспечивает сочетание очень высокой поверхности и низкого сопротивления. Благодаря семи отверстиям, пронизывающим цилиндр, указанный катализатор имеет на 40% большую внешнюю поверхность по сравнению с традиционными катализаторами в форме колец с теми же внешними размерами. Это означает, что температура стенок труб может быть снижена приблизительно на 30°C. Благодаря увеличению свободного объема в слое катализатора R-67-7Н сопротивление слоя контактной массы в трубчатой печи снижается примерно на 20% по сравнению с традиционным катализатором в форме колец. В качестве носителя катализатора R-67-7Н используется магний-алюминатная шпинель, отличающаяся высокой прочностью. Вышеотмеченные усовершенствования процесса, связанные с формой катализатора с семью отверстиями, достигнуты без потери механической прочности. Наконец, закругленные поверхности таблеток катализатора обеспечивают более легкое и однородное заполнение труб в печи и снижают риск их закупоривания частицами катализатора. Срок службы катализатора R-67-7Н составляет свыше 5 лет.

Идентичную форму имеет гранула катализатора НИАЛ-03-01, представляющая собой цилиндрическую таблетку с семью отверстиями диаметром 2,5–3,5 мм и отличающаяся высокой термостойкостью. Разнообразные формы характерны для катализаторов G-90.

Для парокислородной конверсии природного газа фирма «Топсе» рекомендует катализатор RKS-2-7Н, который также имеет семь отверстий в таблетке и по свойствам похож на катализатор R-67-7Н. Основной контактной массы RKS-2-7Н является керамический носитель с температурой плавления более 2000°C, вследствие чего он обладает чрезвычайно высокой термоустойчивостью. По сравнению с катали-



заторами в форме колец с теми же внешними размерами RKS-2-7H примерно на 20% более активен, что обеспечивает меньшее сопротивление потоку. Срок службы катализатора составляет около 10 лет.

Для парокислородной конверсии природного газа используют и катализаторы C14-4GG, C14-2RR, C14-2LDP компании «ЗЮД-ХЕМИ», которые имеют форму колец с отверстиями, ребренных колец с десятью отверстиями. Фирмой «Алвиго» выпускаются никелевые катализаторы НИАП-03-01, НИАП-20, НИАП-20-01, ГИАП-3-6Н, ГИАП-14С и др.

Катализатор НИАП-03-01 оптимизированной формы, предназначенный для эксплуатации в печах первичной конверсии, можно загружать и в шахтные конверторы, что особенно целесообразно для агрегатов повышенной производительности (1700 т/сут и более). Благодаря его высокой активности можно уменьшить объем загрузки катализатора, увеличив при этом объем зоны смешения, что позволяет избежать локальных перегревов катализатора в верхней части реактора. В качестве основных катализаторов парокислородной конверсии метана фирма «Алвиго» предлагает катализаторы НИАП-20-01, НИАП-20, К-905-02, характеристика которых приведена в учебном пособии для студентов химико-технологических специальностей Ещенко Л. С. Катализаторы и адсорбенты. Минск: БГТУ, 2009. 262 с.

### ❖ Катализаторы конверсии оксида углерода

Паровая конверсия СО протекает согласно реакции



в присутствии осажденных катализаторов на основе оксидов Fe, Cr, Cu, Zn и других металлов. Ниже приведены технологические схемы получения среднетемпературного СТК-1 и низкотемпературного НТК-4 катализаторов конверсии оксида углерода.

Среднетемпературный катализатор марки СТК-1 выпускают в виде таблеток размером 5×5 мм. Катализатор имеет следующие характеристики:

- насыпная плотность, г/см<sup>3</sup>, – 1,2;
- удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г, – 25–30;
- пористость, %, – 60–65;
- преобладающий радиус пор, нм: ~200; ~2000;
- прочность на раздавливание, МПа, – 3,5;
- константа скорости при 350°C, см/(г · с): 1,2–1,4;
- состав, мас. % : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 85–93; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6,5–10.

Активной частью катализатора является магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В первоначальный же состав массы входит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – кристаллический оксид железа ромбоэдрической структуры. Для превращения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в активный магнетит катализатор восстанавливают смесью, содержащей  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и водяной пар. Восстановление обычно производят в цехах – потребителях катализатора. Процесс идет при  $500^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении по следующим реакциям:



Условия восстановления должны быть выбраны так, чтобы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  восстанавливался до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , но дальнейшее восстановление до металлического железа не происходило. Равновесие между фазами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  определяется соотношениями  $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO} : \text{CO}_2$ . Наличие пара в рабочем газе исключает восстановление до железа, а кроме того, ускоряет реакцию  $\text{CO}$  с водяным паром и уменьшает отношение  $\text{CO}$  к  $\text{CO}_2$  ниже области возможного восстановления катализатора. 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.

Технологическая схема представлена на рис. 23.

В реакторе 1, предварительно заполненном обессоленным конденсатом, при работающей мешалке и  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  растворяют  $\text{CrO}_3$ . Параллельно в реакторе 2 готовят раствор нитрата железа. Растворение ведут при  $60^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании. После растворения  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  в реакторе 3 осаждение гидратированного оксида железа осуществляют 25%-ной аммиачной водой:



Осаждение ведут при  $60^\circ\text{C}$ , 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%-ный 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 30 мин и подают в распылительную сушилку 8. Сушат подогретым воздухом, циркулирующим с помощью вентилятора. Воздух нагревают до 400°C в воздухоподогрвателе 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 ~1,5 мас.%. Таблетирование производят в таблеточной машине 12.

Пористость  $\varphi_{\text{св}}$  получаемых гранул в значительной степени определяется давлением  $P$  прессования:

$$\varphi_{\text{св}} = \varepsilon \exp(-aP),$$

где  $\varepsilon$  – 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%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  самотеком стекает в сборник 14.

В настоящее время для среднетемпературной конверсии СО используют ряд контактных масс, отличающихся составом и свойствами. Наряду с традиционным катализатором СТК-1 предлагаются промотированный СТК-СФ и медьсодержащие железохромовые катализаторы СТК-СМТ и СТК-СМФ, не требующие обессеривания. Катализаторы обладают высокой активностью благодаря промотированию медью, могут работать при пониженных температурах, низких соотношениях пар – газ, уменьшенных нагрузках катализатора. Выбор конкретной марки катализатора зависит от особенностей технологической схемы и температуры эксплуатации.

Катализатор марки МТС-1 фирмы «ЗЮД-ХЕМИ» является стабилизированной медно-цинковой контактной массой, производимой в форме таблеток.

Фирма «Топсе» предлагает железохромовый катализатор, промотированный медью, марки SK-201-2. Достоинствами катализатора, согласно рекламным материалам фирмы, являются более высокая активность (на 50%), чем у катализаторов СТК, низкое содержание серы, высокая механическая прочность при низких соотношениях пар – углерод, отсутствие побочных продуктов при соотношении пар – углерод до 2,8.



Катализатор низкотемпературной конверсии СО НТК-4 выпускается в виде таблеток размером 5×5 мм состава, мас. %:  $\text{CuO}$  –  $54 \pm 3$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  –  $14 \pm 1,5$ ;  $\text{ZnO}$  –  $11 \pm 1,5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $19,6 \pm 2$ . Катализатор имеет следующие характеристики:

- насыпная плотность,  $\text{г/см}^3$ , – 1,5–1,6;
- удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ , – 50–60;
- пористость, %, – 50–60;
- преобладающий радиус пор, нм: ~200; ~2000;
- прочность на раздавливание, МПа, – 35–40.

Основными технологическими стадиями процесса получения катализатора являются: смешение компонентов, сушка, термообработка, таблетирование

Для низкотемпературной конверсии оксида углерода водяным паром фирма «Алвиго» предлагает медьцинкалюминиевый катализатор соосажденного типа марки СНК-2, характеризующийся повышенной активностью и минимальным побочным образованием метанола. Катализаторы серии НИАП-06 представляют собой сложные комплексные соединения меди, цинка и алюминия с добавкой специального цемента, придающего прочность гранулам при гидротермальном твердении. Марка катализатора НИАП-06-04 предназначена для основного слоя, марка НИАП-06-03 – для лобового слоя с целью защиты базового катализатора от разрушения под воздействием капельной влаги и отравления серой.

Фирма «Tonse» предлагает катализаторы LSK и LK-821-2. В состав катализатора LSK входят оксиды меди, цинка и хрома, а LK-821-2 характеризуется высоким содержанием меди и состоит из оксидов меди, цинка и алюминия.

### ❖ Катализаторы синтеза аммиака

Катализаторы для получения аммиака из азотно-водородной смеси изготавливают сплавлением исходных компонентов при высоких температурах. Катализаторами, применяющимися в промышленности для синтеза аммиака, обычно служат восстановленные оксиды железа. Наибольшее распространение в настоящее время получили катализаторы с тремя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), четырьмя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) и пятью ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) 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 лимитируется. Так, содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  рекомендуется в пределах 3–4%.

При содержании 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  резко уменьшается устойчивость катализатора, а при 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижается активность. Оптимальное содержание  $\text{K}_2\text{O}$  составляет 0,7–1,7%. Собственно катализатором служит пористое железо, полученное восстановлением  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при 300–400°C. Оно имеет кристаллическую (кубическую) структуру, присущую магнетиту, но без атомов кислорода; атомы железа в нем энергетически неуравновешены. Создаваемое такими атомами энергетическое поле и определяет активность катализатора. Однако при температурах синтеза аммиака происходит рост кристаллов железа, вследствие чего уменьшаются количество неуравновешенных атомов и поверхность катализатора.

Катализаторы типа СА представляют собой магнетит с промоторами в оптимальном соотношении. Катализаторы могут поставляться предварительно восстановленными (марка СА-СВ), а также различных фракций: мелкозернистый (фракции 1,5–3,0 и 3–5 мм); крупнозернистый (фракции 5–7, 7–10, 10–15 мм).

Широкое распространение получил катализатор СА-1. Невосстановленный катализатор имеет следующий состав, мас. %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 64–54;  $\text{FeO}$  – 29–36;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3–4;  $\text{CaO}$  – 2–3;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,7–1;  $\text{MgO}$  – до 0,7;  $\text{SiO}_2$  – до 0,7. Основные характеристики:

- размер зерен, мм: гранулированных – 3–5; дробленых – 7–10 и 10–15;
- истинная плотность, г/см<sup>3</sup>, – 4,8;
- пористость, %, – 10–30;
- преобладающий радиус пор, нм, – 11–13;
- удельная площадь поверхности, м<sup>2</sup>/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, мощность которой составляет ~100 кВт при номинальном токе генератора 150 А. Плавление железа длится 1,5 ч при 1600°C. В процессе плавки в печь вводят промоторы –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Образующийся шлак удаляют с поверхности металла. Расплав по желобу выливают в окислительный тигель, представляющий собой цилиндрический аппарат ( $d = 1600$  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

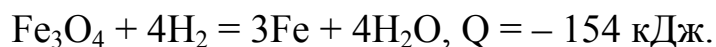


30 мин, к поверхности расплавленного металла непрерывно поступает кислород под давлением 0,04–0,08 МПа. При окислении расплава в него вводят СаО в виде мела или строительной извести и 99%-ный  $K_2CO_3$ .

Плав катализатора по желобу выливают в противень, охлаждаемый оборотной водой. Дно противня предварительно засыпают слоем катализаторной мелочи толщиной 3–5 см. Охлажденный катализатор через бункер и ручной питатель поступает в комбинированную дробилку, составленную из щековой и валковой дробилок. Полученные зерна неправильной формы элеватором подают в обкаточный барабан с целью частичной обкатки и отсева катализаторной мелочи (фракция 4 мм). Фракционный рассев катализатора производят на гирационном сите. Крупные частицы (более 15 мм) с гирационного сита по соответствующей точке поступают на валковую дробилку для повторного дробления. Частицы менее 5 мм используют для насыпки в окислительный тигель, а также переплавляют в электродуговой печи. Пыль и мелочь катализатора подают в циклон и далее в электродуговую печь, электроды которой охлаждаются оборотной водой. Электроплавку ведут 3 ч при 1600–1800°C. Для получения заданного количества FeO в катализаторе в печь добавляют обрезки железа. Полученный плав охлаждают и подают 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 (~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. Постепенное нагревание сопровождается образованием зародышей новой фазы. Автокаталитический период начинается с 415–425°C и заканчивается при 450–460°C. Он характеризуется появлением новой фазы ( $\alpha$ -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°C восстановление катализатора заканчивается.



Широко применяемые катализаторы синтеза аммиака фирмы «Топсе» марок КМ1 (невозстановленный) и КМ1R (предварительно восстановленный), согласно информации от производителей, имеют наиболее высокую и стабильную активность среди всех катализаторов, предлагающихся на рынке. Это обеспечивает более высокий выход аммиака, высокую производительность и низкое давление в колонне синтеза, а следовательно, более низкие эксплуатационные затраты. В современных установках по производству аммиака, где скорость снижения активности, связанная с отравлением, мала, срок службы катализатора составляет 15 и более лет. Катализаторы КМ1 и КМ1R отвечают самым жестким требованиям с точки зрения механической прочности.

Компания «ЗЮД-ХЕМИ» создала для синтеза аммиака катализатор нового поколения КААР, который содержит рутений на графите.

### ❖ Катализаторы для окисления $\text{SO}_2$

Во многих промышленно развитых странах производят катализаторы для получения серной кислоты. Наиболее известными являются фирмы «Monsanto» (США), BASF (Германия), «Haldor-Topsoe» (Дания). В небольших объемах производят катализаторы Япония, Франция, Финляндия, Италия, а также Индия и Китай. Все фирмы разработали и производят по два и более видов ванадиевых катализаторов для различных технологических условий работы контактных аппаратов. Для низкотемпературной области контактных аппаратов предлагаются катализаторы следующих типов: Cs-n\*, LP-n\* («Monsanto»), 04-n\* (BASF), VK-n\* («Haldor-Topsoe»), где n\* – цифровое обозначение. В последнее время в связи с ужесточением требований к выбросам диоксида серы разработаны и применяются ванадиевые катализаторы, частично промотированные соединениями цезия, позволяющими проводить процесс окисления  $\text{SO}_2$  при более низких температурах. К таким катализаторам относятся Cs-210, Cs-110 («Monsanto»), 04-115 (BASF), VK-58 («Haldor-Topsoe»). Катализаторы, промотированные соединениями цезия, в 2–3 раза дороже промотированных соединениями калия и натрия.

В СНГ ванадиевые катализаторы различных марок производятся в России. В разное время, начиная с 1965 г., были разработаны катализаторы для высокотемпературных (СВД) и низкотемпературных областей контактного аппарата (СВНТ, СВД(К-Д, К), СВС, ИК-1-6) и др.

Катализаторы окисления сернистого газа марок СВД(КД), СВНТ(КД), СВД(К-Д, К) выпускают в виде зерен различной формы. Цилиндрическая гранула – это универсальная форма зерна катализатора. Универсальность формы заключается в том, что она обеспечивает

увеличение отношения поверхности к объему зерна и эффективное распределение газа на всех слоях контактного аппарата. Кроме высокой активности, цилиндрическая гранула обладает и высокой механической прочностью, она менее подвержена истиранию и дроблению, а это приводит к увеличению срока службы и снижению потерь при просеивании.

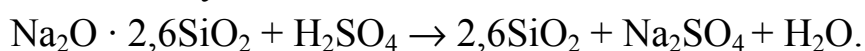
Катализатор в форме рифленной гранулы предназначен для тех случаев, когда в первом слое требуется снизить гидравлическое сопротивление, но скорость газа слишком мала. Применение рифленной гранулы в такой ситуации становится предпочтительнее. Рифленная гранула подобно цилиндрической позволяет равномерно распределять газ в слое, но гидравлическое сопротивление снижается на 30%. Катализатор в форме рифленной гранулы разработан для первого и второго слоев, обеспечивает высокую активность и достаточную механическую прочность.

Катализатор в форме сотовой гранулы разработан с целью снижения гидравлического сопротивления за счет увеличения свободного объема слоя, при этом наличие внутренних перегородок повышает механическую прочность.

Применение катализаторов в форме трубки обеспечивает большую площадь прохода, равномерное распределение примесей по высоте слоя, уменьшение гидравлического сопротивления в слое.

На рис. 24 представлена технологическая схема получения катализатора для окисления SO<sub>2</sub> марки ИК, который имеет следующий примерный состав, мас. %: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 9,0; K<sub>2</sub>O – 16; SiO<sub>2</sub> – 75,0 и представляет собой кольца размером 8,2×8,5×2,3 мм. Технологическая схема, включает следующие основные стадии: приготовление раствора жидкого стекла; получение носителя (силикагеля); приготовление щелочного раствора KVO<sub>3</sub>; получение катализаторной суспензии; сушка суспензии; формовка гранул; термообработка.

Раствор жидкого стекла готовят в автоклаве 1 из силикат-глыбы состава, мас. %: SiO<sub>2</sub> – 75; Na<sub>2</sub>O – 25; CaO – не более 0,4. Силикатный модуль составляет 2,5–2,7. В автоклаве поддерживают давление (4–7) · 10<sup>5</sup> Па, температуру 130–140°C, рабочая концентрация раствора в пересчете на SiO<sub>2</sub> – 60 г/л. Получение силикагеля проводят в реакторах-осадителях 2, куда подают жидкое стекло и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, по реакции



pH осаждения лежит в пределах 5,0–6,5. 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<sub>4</sub><sup>2-</sup> горячей (~60°C) обессоленной водой.

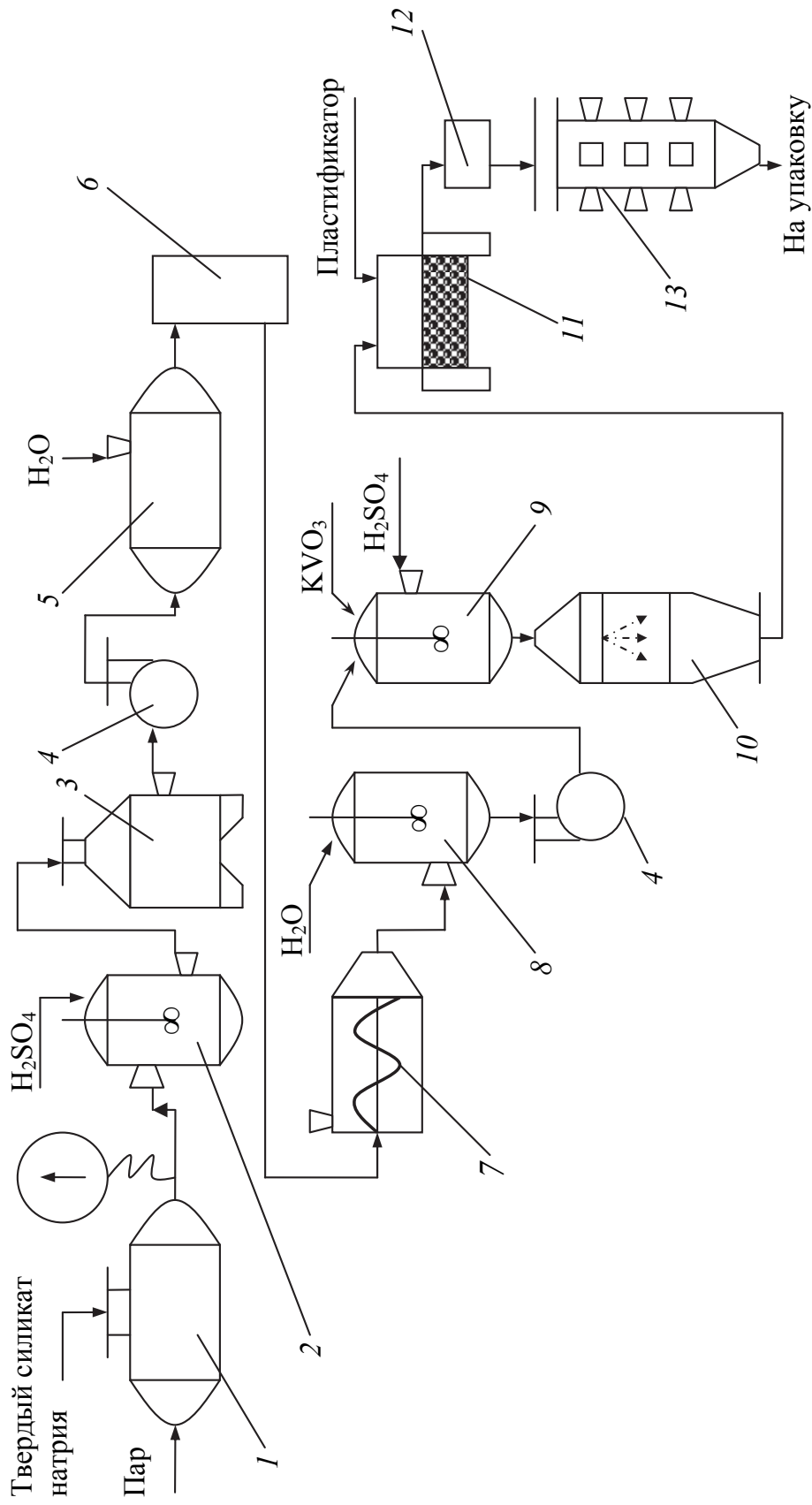


Рис. 24. Технологическая схема производства катализатора ИК:

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

Отфильтрованный осадок  $\text{SiO}_2$  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 50%-ной серной кислотой. В распылительной сушилке 10 в токе топочных газов катализатор высушивают до конечной влажности 8%. Сухой продукт пневмотранспортом направляют на приготовление формовочной массы, получаемой смешением с пластификатором (смесь графита и стеариновой кислоты) в шаровой мельнице 11. Гранулы, получаемые в таблеточной машине 12, сушат при 80–100°C и прокаливают в шахтной печи 13 при 500°C.

Низкотемпературный ванадиевый катализатор окисления  $\text{SO}_2$  (СВС) выпускают в виде цилиндрических гранул и колец. Катализатор содержит, мас. %:  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 8;  $\text{K}_2\text{O}$  – 12.

Характеристика пористой структуры:

- насыпная плотность,  $\text{г/см}^3$ , – 0,69;
- объем пор,  $\text{см}^3/\text{г}$ , – 0,40;
- удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ , – 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  $\text{SO}_2$ . Технологическая схема производств катализатора СВС представлена на рис. 25.

Растворение  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в воде производят в реакторе 1 при температуре 60–90°C. Раствор охлаждают. Натриевое стекло плотностью 1,36–1,50  $\text{г/см}^3$  в смесителе 2 доводят водой до плотности 1,17–1,21  $\text{г/см}^3$ . В реакторе 3 жидкое стекло и сульфат алюминия (рН 9,0–9,5) с последующим извлечением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  серной кислотой (рН 1,0–1,1). 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  $\text{KVO}_3$ . Предварительно осадок гомогенизируют для получения однородной массы, добавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (до требуемого рН) и после перемешивания в течение 1 ч приливают раствор  $\text{KVO}_3$  с концентрацией  $\text{V}_2\text{O}_5$  100–130 г/л.

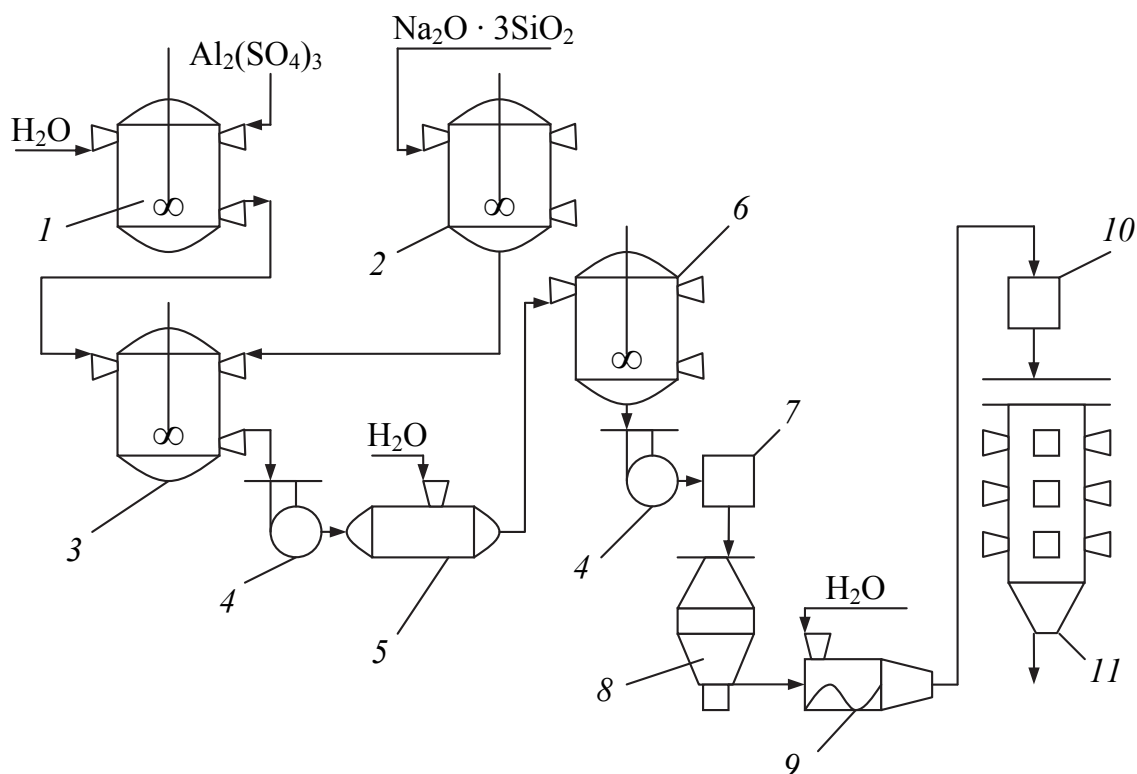


Рис. 25. Технологическая схема производства катализатора СВС:  
 1, 3, 6 – реакторы; 2 – смеситель; 4 – насос; 5 – фильтр-пресс;  
 7 – дозатор; 8 – сушилка КС; 9 – смеситель; 10 – таблеточная машина;  
 11 – шахтная печь

На стадии получения катализаторной массы в зависимости от ее рН имеет место образование различных по своей химической природе и, следовательно, физико-химическим свойствам соединений: в сильно-нокислой области в присутствии большого количества  $\text{SO}_4^{2-}$  ванадий связан в устойчивые растворимые комплексы; по мере уменьшения кислотности усиливаются процессы гидролитического осаждения ванадия, достигающие максимума при рН 2. Наиболее активный катализатор получают из суспензии со значением  $\text{pH} < 1,0$ . Получение катализатора проводят при температуре около  $15^\circ\text{C}$ , так как температура не влияет на активность, а материал реактора при такой температуре более коррозионно-стойкий.

Катализаторную суспензию насосом 4 через дозатор 7 подают в сушилку кипящего слоя 8. Сушку проводят 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  $450\text{--}550^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Сульфованадат-диатомитовую контактную массу (СВД), предназначенную для окисления  $\text{SO}_2$ , 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 сульфо- или пиросульфованадатом калия. Состав катализатора, мас. %:  $V_2O_5$  – 6–7;  $SiO_2$  – 56–62;  $K_2O$  – 9–10; сульфаты (в пересчете на  $SO_3$ ) – 18–19;  $CaO$  – 2–3;  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  – не более 5.

Основные характеристики:

- пористость, %, – 20;
- удельная площадь поверхности,  $m^2/g$ , – 3–4;
- средний радиус пор, нм, – 200–300.

Диатомит, используемый в качестве носителя, может представлять 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%  $Al_2O_3$ ).

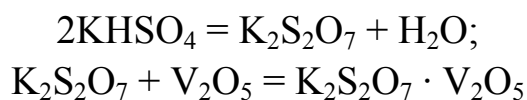
Технология катализатора (рис. 26) сводится к следующему. Диатомит подсушивают в аппарате КС 1 горячим воздухом при 120–150°C до влажности 5–7%. Затем его направляют в шаровую мельницу 5 через бункер 2.

Технический оксид ванадия (V), содержащий не менее 80%  $V_2O_5$ , дробят в зубчатой дробилке 3 до кусков размером 2–3 мм и далее на вибромельнице 4 до порошкообразного состояния (размер частиц 200 мкм). Смешение диатомита и оксида ванадия (V) проводят в шаровой мельнице 5 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



Гранулы, выходящие из гранулятора, содержат 26–30% влаги. Их сушат в ленточной сушилке 8 (транспортере) примерно при 120°C 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°C, на выходе – не ниже 200°C.

В процессе прокаливания образуется пиросульфованадат калия по реакциям:



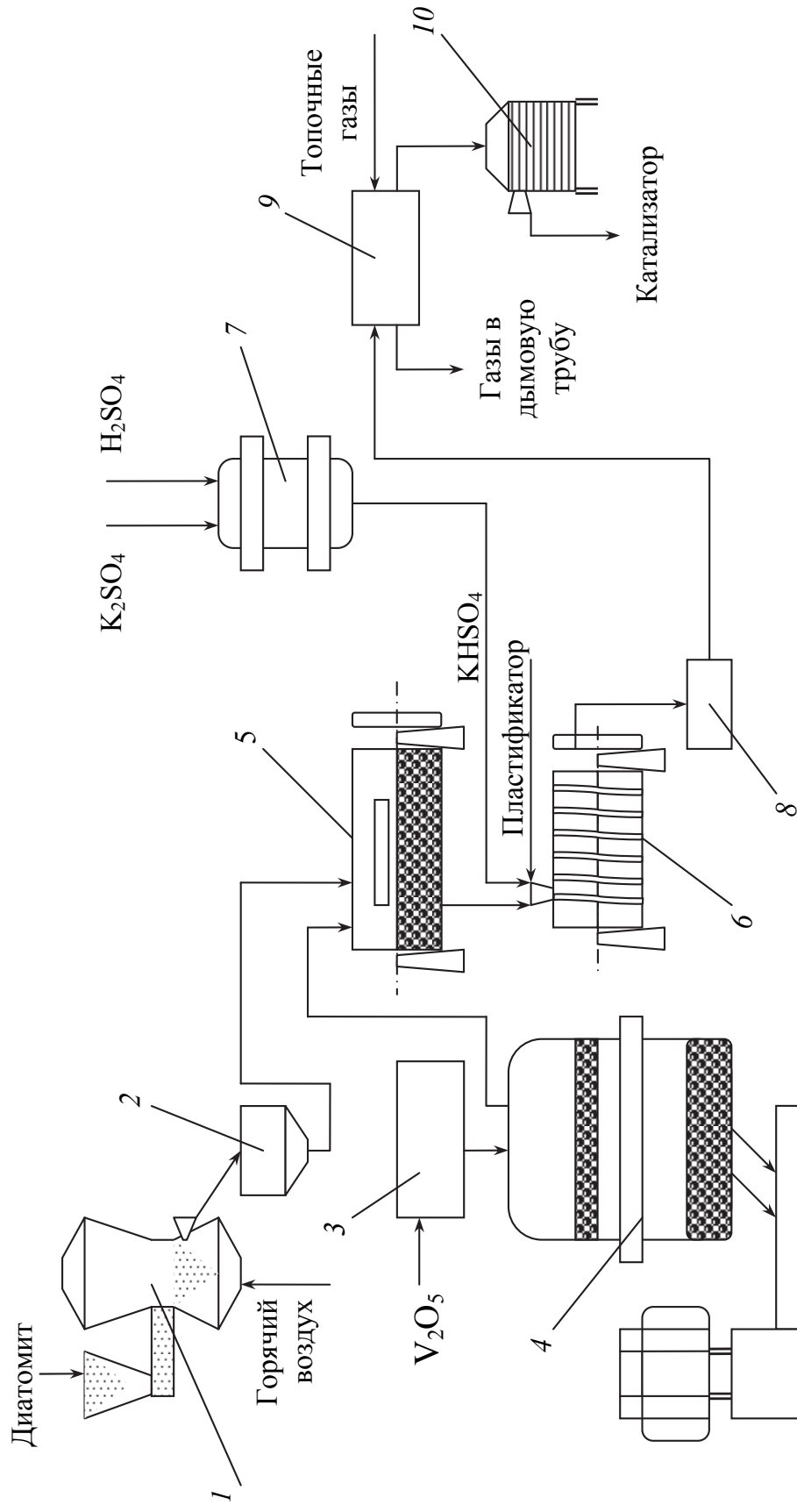
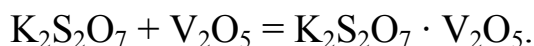


Рис. 26. Технологическая схема производства контактной массы СВД:

1 – сушилка с кипящим слоем; 2 – бункер; 3 – зубчатая дробилка; 4 – шаровая мельница; 5 – вибромельница; 6 – реактор для получения гидросульфата калия; 7 – смеситель-гранулятор; 8 – сушилка; 9 – прокалочная печь; 10 – вибросито



В процессе прокаливания образуется пиросульфованадат калия по реакциям:



Образующийся  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  плавится при температуре выше  $280^\circ\text{C}$  и растворяется в избытке пиросульфата калия. Степень превращения  $\text{SO}_2$ , определенная в стандартных условиях ( $t = 485^\circ\text{C}$ ;  $V = 4000 \text{ ч}^{-1}$ ;  $C_{\text{SO}_2} = 10\%$ ), должна составлять не менее 86%.

### ❖ Катализаторы очистки отходящих газов

Известные катализаторы 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. Примером промышленных платиновых и палладиевых катализаторов, нанесенных на пористые носители ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , силикагель, алюмосиликат, керамика, корунд), являются контакты, содержащие, мас. %: Pt – 0,5–0,6; Pd – 1,4–2,0. Им присуща высокая активность.

Среди оксидных катализаторов, как наиболее дешевых, хорошо зарекомендовали себя оксиды Mn, Co, Cu, Zn, применение которых целесообразно для очистки от  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , CO и других соединений высокотемпературных технологических или выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Активность таких катализаторов можно повысить введением в их состав небольших количеств благородных металлов. На рис. 27 представлена технологическая схема получения катализатора марки НК-2, который гранулируют методом жидкостного формования.

Состав катализатора, мас. % :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,0;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,5;  $\text{MnO}$  – 10,0;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – 12,0; Pd – 0,01;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – ~76,0. Основные характеристики:

- истинная плотность,  $\text{г/см}^3$ , – 3,7;
- удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ , – 165–180;
- суммарный объем пор,  $\text{см}^3/\text{г}$ , – 0,7;
- механическая прочность,  $\text{Н/м}^2$ , –  $70 \cdot 10^5$ ;
- размер гранул,  $\text{м}_2$ , –  $2 \cdot 10^{-3}$ .

Одной из основных проблем приготовления гранулированного катализатора методом жидкостного формования, влияющей не только на активность, но и на механические свойства, является определение способа получения формуемой массы. Наиболее целесообразно введение

активных компонентов в порошкообразном виде на этапе приготовления формуемой массы, что позволяет добиться высокой активности с сохранением достаточной прочности гранул.

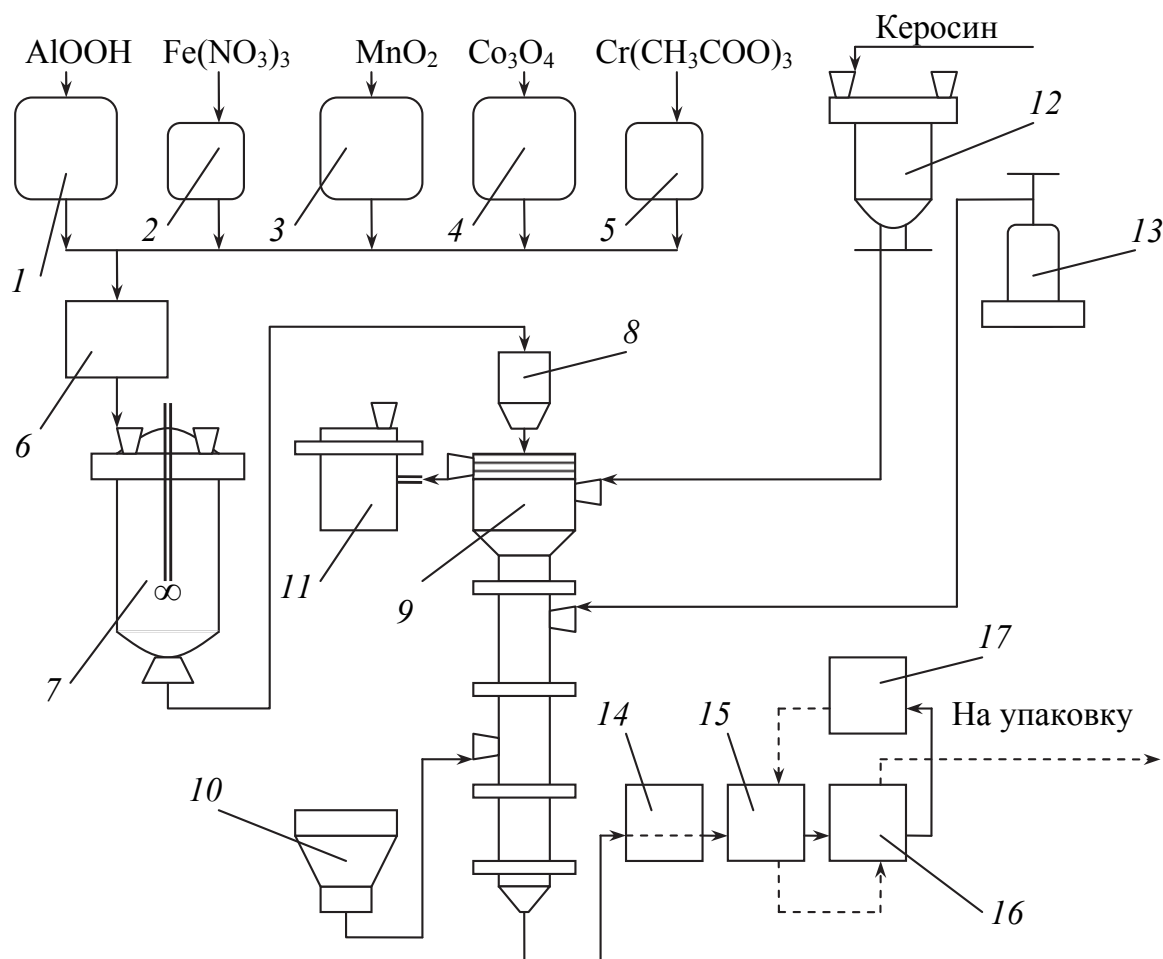


Рис. 27. Технологическая схема получения катализатора НК-2:

- 1–5 – емкости для сырья; 6 – дозатор; 7 – реактор-смеситель; 8 – формовальщик;  
 9 – формовочная колонна; 10, 11 – сборники аммиачной воды и керосина;  
 12 – мерник; 13 – баллон; 14 – шкаф для провяливания гранул;  
 15 – сушильный шкаф; 16 – прокалочная печь; 17 – пропиточная ванна

Исходным сырьем для получения носителя катализатора НК-2 является гидратированный оксид алюминия в форме псевдобемита. Из емкости 1 (рис. 28) через весовой дозатор 6 он поступает в реактор-смеситель 7, куда из емкости 2 подается также соль-пептизатор (нитрат железа); здесь происходит перемешивание в течение 30 мин 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 компонентов и направляют

в формователь 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 две трети (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 5 мин, при этом содержание аммиака составляет 12–14 мас. %. В шкафу 14 гранулы провяливают в течение суток при комнатной температуре, подсушивают в сушильном шкафу 15 и прокаливают в печи 16 в течение 4 ч при 600–650°C. 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°C.

### ❖ Способы производства важнейших носителей и адсорбентов

Катализаторы могут быть изготовлены как на носителях с малой удельной поверхностью (диатомит, пемза, асбест), так и с высокоразвитой поверхностью ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO, силикагель, глины, алюмосиликаты). Рассмотрим некоторые наиболее часто используемые в промышленности носители.

*Пемза* – природный материал, пористая разновидность вулканического стекла. Представляет собой смесь силикатов натрия, калия, кальция, алюминия, магния, железа и имеет следующий состав, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 60–70;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15–20;  $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$  – 3–4; CaO – 2–3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1–3. Пористость пемзы составляет 60%, удельная поверхность 10 м<sup>2</sup>/г. Перед использованием пемзу обрабатывают кислотами с целью удаления примеси железа и алюминия. Крупные частицы пемзы размером 2–8 мм являются непрочным, легким носителем.

*Асбест* относится к группе минералов, имеющих волокнистое строение. 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 м<sup>2</sup>/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, что обеспечивает носителю большую пористость и легкость. Состав, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 70–90;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2–10; ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) – 4. Пористость 50–80%, удельная поверхность – 10–50 м<sup>2</sup>/г. Диатомит механически не прочен, используется в виде крупных зерен.

*Металлокерамика* – 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). Применение АУ в различных отраслях промышленности в качестве сорбентов, катализаторов, носителей обусловлено его 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 делятся на три основные группы:

- 1) осветляющие;
- 2) рекуперационные;
- 3) угли газового типа.

Наиболее часто в качестве носителя активной составляющей используют гранулированный уголь хлорцинковой активации, получающийся по схеме, представленной на рис. 28.

Раствор  $\text{ZnCl}_2$  плотностью 1,8 г/см<sup>3</sup> и пылевидный уголь-сырец перемешивают в течение 3 ч при 90°C 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 массу после охлаждения формуют методом экструзии в формовочной машине 2. Полученные цилиндрические гранулы (размер которых может колебаться от 2 до 6 мм) сушат при 180°C во вращающейся печи 3. Далее уголь активируют во вращающейся печи 4 при 600–700°C в противотоке с бескислородным газом.

Отходящие газы содержат пары и аэрозоль  $\text{ZnCl}_2$ , которые частично рекуперировать 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  $\text{ZnCl}_2$ , и электрофилтры 13.

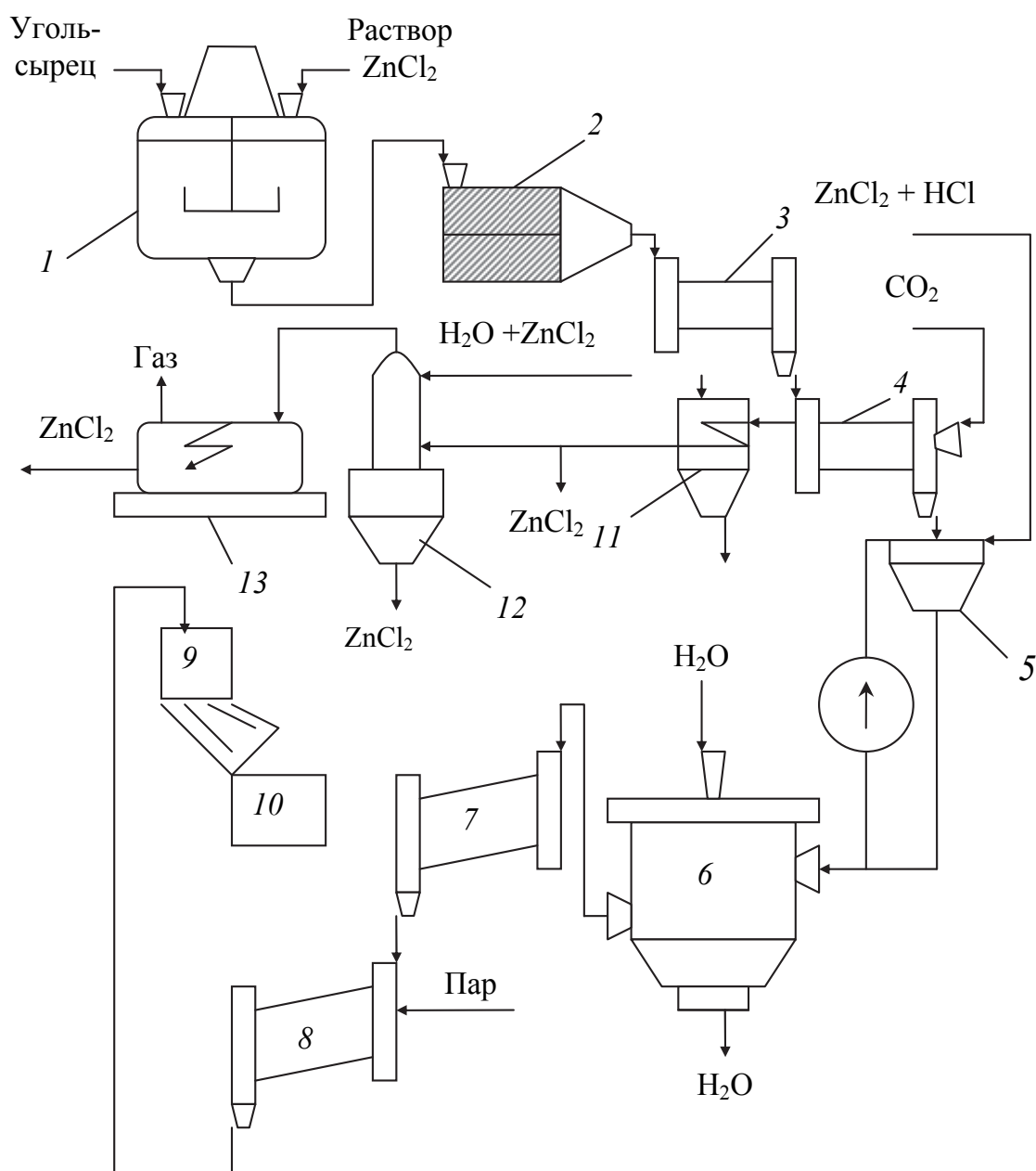


Рис. 28. Схема производства активного угля хлорцинковой активацией:  
 1 – смеситель твердой и жидкой фазы; 2 – формовочная машина;  
 3, 7 – сушильные печи; 4, 8 – печи для активации; 5 – экстрактор;  
 6 – промывочный чан; 9 – классификатор; 10 – тара; 11 – конденсатор;  
 12 – абсорбционная колонна; 13 – электрофилтр

Насыщенный хлоридом цинка уголь поступает в вертикальный экстрактор 5, через который циркулирует разбавленный раствор  $\text{ZnCl}_2$ , подкисленный  $\text{HCl}$ . В нижней части аппарата остаток соли

вымывают горячей соляной кислотой. Рекуперированный  $\text{ZnCl}_2$  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* – 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 силикагель относится к слабым кислотам. Гель построен из тетраэдров ( $\text{SiO}_2$ ), образующих непрерывную трехмерную сетку, в которой каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, каждый атом кислорода – с двумя атомами кремния. Превращения геля протекают по механизму поликонденсации:  $n\text{Si}(\text{OH})_4 - \text{Si}_n\text{O}_{2n-m}$  и  $(2n - m)\text{H}_2\text{O}$ . Поликонденсация приводит к образованию частиц коллоидных размеров (2–20 нм) сферической формы. При высушивании гидрогель сохраняет структурную сетку из связанных между собой сферических частиц. С увеличением числа частиц и возникновением между ними прочных связей образуется жесткий кремнекислородный каркас. Поры представляют собой промежутки между частицами, их размер и объем определяются размером и плотностью упаковки частиц.

Силикагель получают взаимодействием щелочного силиката с кислотами и кислыми солями, гидролизом четыреххлористого кремния и другими методами. Существует два принципиальных варианта получения силикагеля.

Согласно первому варианту (рис. 29), полученный при взаимодействии исходных составляющих золь кремниевой кислоты коагулирует, образуя студень, т. е. во всем объеме геля содержится вся жидкость исходных растворов. Это дает возможность осуществить формовку крупных сферических гранул, совмещая ее с коагуляцией путем дробления струи золя на крупные капли. Такой метод не требует сложного оборудования для формовки, промывки и старения геля.

Во втором варианте (рис. 30) в качестве коагулятора используют не только кислоту, но и соли сильной кислоты и слабого основания или другие коагулянты. 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 требуется пластификация и формовка.

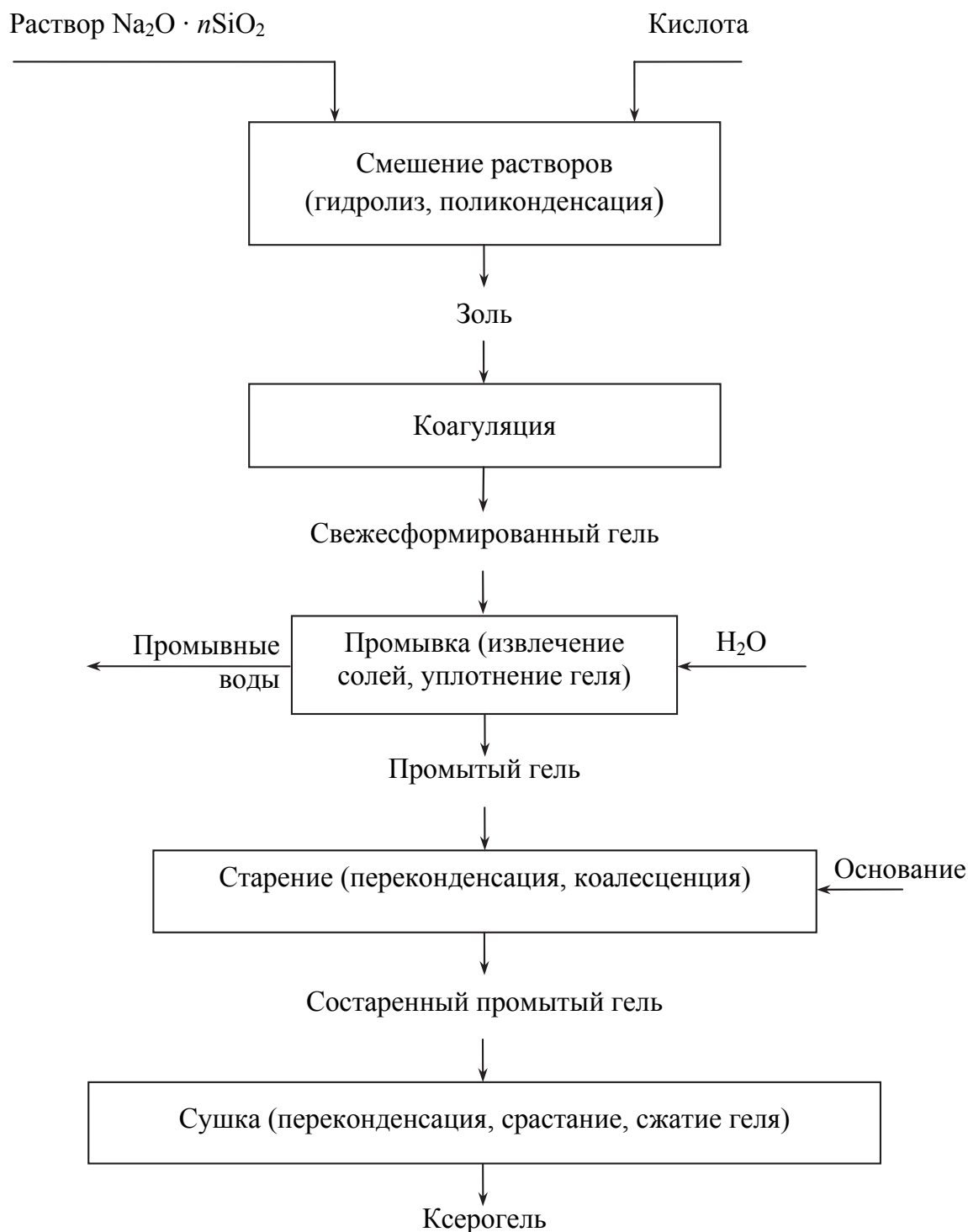


Рис. 29. Функциональная схема получения силикагеля (первый вариант)



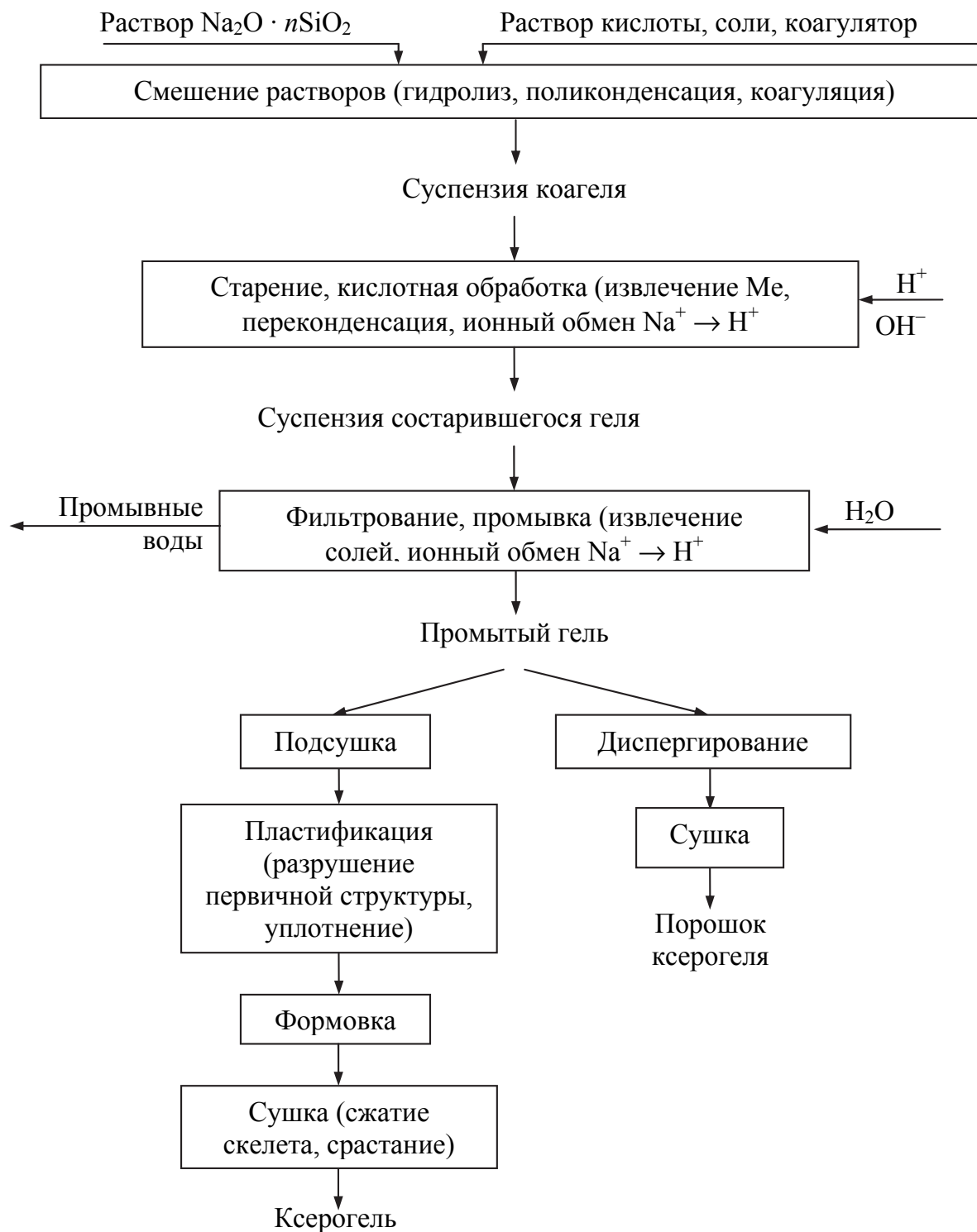


Рис. 30. Технологическая схема получения силикагеля (второй вариант)

На пористую структуру силикагелей влияют:

1) pH при получении и промывке гидрогеля – увеличением pH от 2 до 8 изменяют удельную поверхность геля от 800 до 350 м<sup>2</sup>/г при одновременном изменении объема пор от 0,3 до 0,8 см<sup>3</sup>/г;

- 2) изменение глубины старения геля, полученного в нейтральной среде, при помощи стабилизирующих агентов;
- 3) пропитка гидрогеля перед сушкой минеральными кислотами;
- 4) замена интермицеллярной воды органическими жидкостями;
- 5) гидротермальная обработка гидрогеля кремниевой кислоты в автоклаве при различных температурах;
- 6) прокалка ксерогеля при высоких температурах в присутствии водяных паров или минерализаторов.

*Оксиды алюминия.*  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – корунд, наиболее устойчивая форма оксида алюминия, содержащая ~99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и небольшое количество примесей оксидов титана и кремния.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  получают обжигом гидроксида алюминия при температурах до  $1200^\circ\text{C}$ . При нагревании вплоть до температуры плавления (свыше  $1200^\circ\text{C}$ ) он не подвергается никаким превращениям. Корунд – механически прочный теплопроводный носитель, стоек к воздействию кислот и щелочей. Пористость его колеблется от 5 до 25%; удельная поверхность невелика (около  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Активный оксид алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) нашел широкое применение в таких процессах нефтепереработки, как риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг, где используются катализаторы, содержащие до 80–99%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Его получают прокаливанием гидроксида алюминия в тригидратной (гиббсит, байерит, нордстрандит) или в моногидратной (диаспор, окристаллизованный бемит, псевдобемит) 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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  уступает корунду, но является более пористым материалом: объем пор составляет 50–70%, удельная поверхность –  $120\text{--}150 \text{ м}^2/\text{г}$ . Все технологические схемы производства  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  основаны на получении  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , суть которого заключается в растворении глинозема в кислоте ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HNO}_3$ ) или щелочи с последующим гидролизом при нейтрализации соответственно основанием или кислотой.

Разработана технология  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в виде гранул сфероидальной формы. В этом случае отмытый от примесей осадок псевдобемита пластифицируют азотной или соляной кислотой, взятой в количестве 0,15–0,20 моль на 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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. В грануле остается некоторое количество хлорида алюминия ( $\sim 0,2$  моль на 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), который удаляется в процессе прокаливания.

Сфероидальный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  содержит в качестве примесей, мас. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,1–0,6;  $\text{SiO}_2$  – 0,1–1,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,1–1,0. Средний диаметр гранул составляет 3–4 мм, насыпная плотность – 0,6–0,9 г/см<sup>3</sup>, общая пористость – 0,4–0,7 см<sup>3</sup>/г, преобладающий радиус пор – 3–4 нм.

*Пористый корунд.* Полиморфное превращение  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  осуществляется обычно при температуре более 1100°C по схеме  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и сопровождается ростом размеров первичных частиц с 3–9 нм для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  до  $\sim 70$  нм для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Применяя минерализаторы, сдвигают процесс формирования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в область более низких температур. Минерализаторами могут быть оксиды хрома, молибдена, железа, азотная и плавиковая кислоты. Изменение фазового состава, удельной поверхности, пористой структуры и прочности оксида алюминия определяется совокупным влиянием температуры, продолжительности прокаливания и дозы минерализатора. В присутствии минерализатора полиморфное превращение в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  осуществляется при 800–900°C и происходит скачком, минуя стадию образования  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 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. В верхнюю часть двухзонной печи загружают исходный гранулированный 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°C в первой зоне и от 1000 до 1400°C – 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°C;

3) полиморфное 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°C);

4) упрочнение пористого корунда (100–1400°C).

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  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<sup>3</sup>, – 0,75;
- удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г, – 10,0;
- суммарный удельный объем пор, см<sup>3</sup>/г: ~0,55;
- преобладающий размер пор, нм, – 1000;
- прочность на раздавливание, МПа: ~6.

*Цеолиты.* На рис. 31 представлена технологическая схема производства низкокремнистого цеолита А без связующего (введение связующего ухудшает кинетические характеристики цеолита, вследствие сокращения доли полезного объема пор), по которой кристаллы сращивают в агломераты; промежутки между последними образуют вторичную структуру.

Порошкообразный каолин и гидрокарбонат натрия поступают через дозаторы в бегуны 1, где смешиваются с одновременным увлажнением в течение 30–40 мин до получения однородной массы.

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 при ~600°C 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 обработки образуют алюмосиликат – метакаолин. Соотношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  в метакаолине соответствует соотношению этих компонентов в цеолитах типа А.

После смешения метакаолина с  $\text{NaHCO}_3$  образуется алюмосиликат натрия, практически 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°C. Далее гранулы промывают до значения pH отходящей воды ~11,5, выгружают в бункер-сушилку 8, где избыток воды стекает через сетчатое внутреннее днище, а цеолит высушивают, продувая горячий воздух или топочные газы.

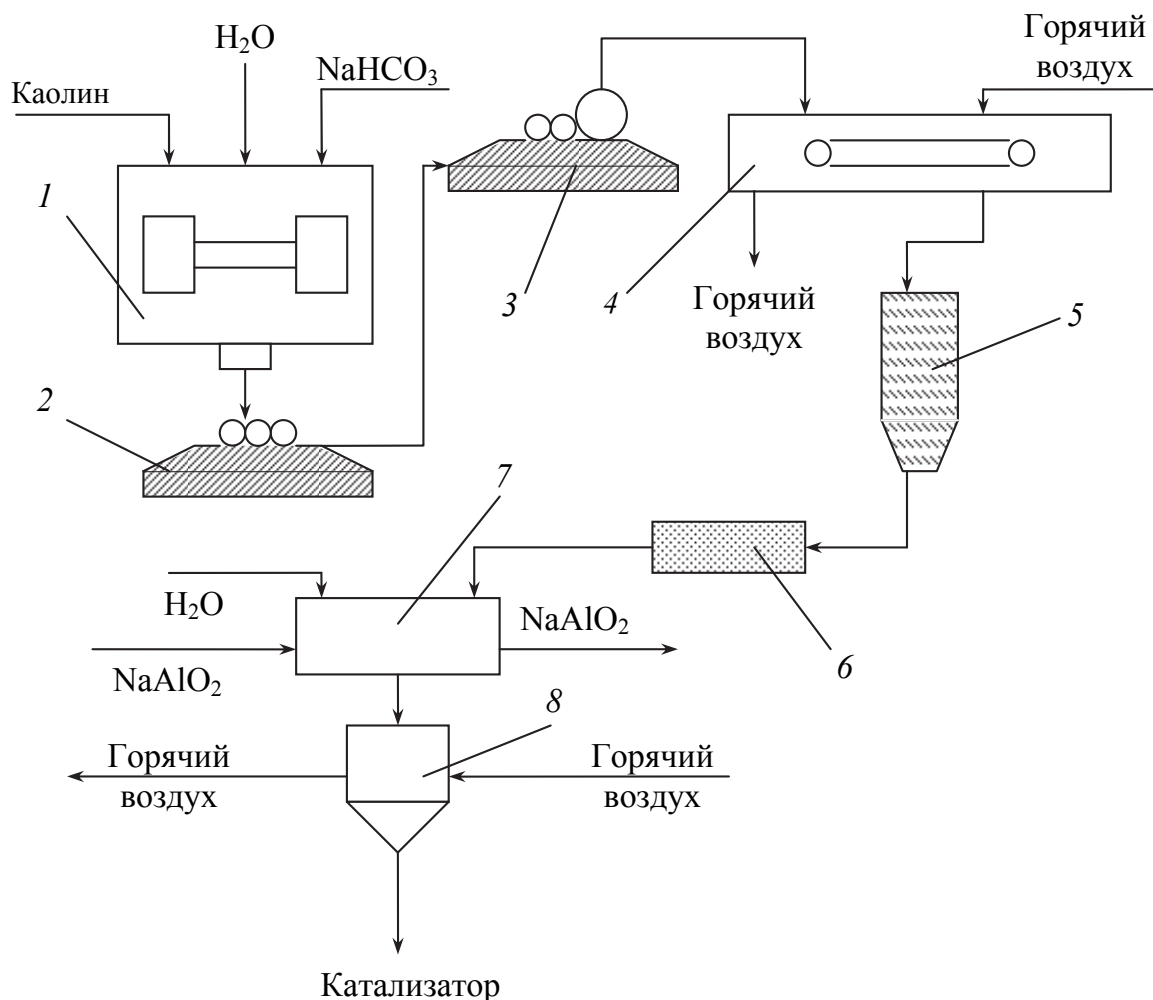


Рис. 31. Технологическая схема производства гранулированного цеолита, не содержащего связующего:

1 – бегуны; 2 – вальцы; 3 – формовочная машина; 4 – ленточная сушилка; 5 – шахтная печь; 6 – сито; 7 – вращающийся кристаллизатор; 8 – бункер-сушилка

Описанные выше технологические схемы получения контактных масс и носителей не являются исчерпывающими, они демонстрируют сущность технологии катализаторов и типовые технологические стадии, лежащие в основе физических, физико-химических, химических превращений исходных сырьевых компонентов в целевой продукт. Повышение качества катализаторов, создание гранул с оптимальными формой и размерами, пористой структурой, безусловно, требует постоянно-го совершенствования технологии, что и отмечается производителями.

## ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### ❖ Основная

1. *Ещенко, Л. С.* Теоретические основы гетерогенного катализа: учеб. пособие / Л. С. Ещенко. – Минск: БГТУ, 1996. – 93 с.
2. *Ещенко, Л. С.* Катализаторы и адсорбенты: учеб. пособие / Л. С. Ещенко. – Минск: БГТУ, 2009. – 212 с.
3. *Карноухов, А. П.* Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карноухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 98 с.
4. *Крылов, О. В.* Гетерогенный катализ / О. В. Крылов. – Минск: Академкнига, 2004. – 680 с.
5. *Классен, П. В.* Гранулирование / П. В. Классен. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
6. *Сеттерфильд, Ч.* Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Сеттерфильд. – М.: Мир, 1984. – 473 с.
7. Технология катализаторов / под. ред. И. П. Мухленова. – Л.: Химия, 1989. – 271 с.
8. *Кельцев, Н. В.* Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М.: Химия, 1989. – 592 с.
9. Промышленный катализ в лекциях / под. общ. ред. А. С. Носкова. – М.: Калвис, 2005. – Вып. 1 – 136 с.; Вып. 2 – 118 с.; Вып. 3 – 136 с.; Вып. 4 – 130 с.
10. *Неймарк, Н. Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / Н. Е. Неймарк. – Киев: Навукова думка, 1982. – 216 с.

### ❖ Дополнительная

11. *Комаров, В. С.* Структура и пористость адсорбентов и катализаторов / В. С. Комаров. – Минск: Наука и техника, 1988. – 288 с.
12. *Шумяцкий, Ю. И.* Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями / Ю. И. Шумяцкий. – М.: Высшая школа, 1998. – 78 с.
13. *Широков, Ю. П.* Механохимия в технологии катализаторов / Ю. П. Широков. – Иваново: Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2005. – 350 с.

Учебное издание

**Ещенко** Людмила Семеновна

# **ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорбЕНТОВ**

Тексты лекций

Редактор *Р. М. Рябая*

Компьютерная верстка *В. В. Терахович*

Корректор *Р. М. Рябая*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.