

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. С. Ещенко

ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорбЕНТОВ



ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений высшего образования
по 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

Рецензенты:

кафедра химии БНТУ

(и. о. заведующего кафедрой академик НАН Беларуси

А. Р. Цыганов);

заведующий лабораторией адсорбентов и адсорбционных
процессов ИОНХ НАН Беларуси

кандидат химических наук

А. И. Иванец

Ещенко, Л. С.

Е97 Технология катализаторов и адсорбентов. Лабораторный
практикум : учеб.-метод. пособие для студентов специальности
1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ,
материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Техноло-
гия минеральных удобрений, солей и щелочей» / Л. С. Ещенко. –
Минск : БГТУ, 2015. – 76 с.

ISBN 978-985-530-481-5.

Лабораторный практикум включает пять разделов, в которых изло-
жены основные требования к катализаторам и адсорбентам и методы их
исследования, важнейшие характеристики пористости твердых материа-
лов, методология выполнения лабораторных работ, связанных с опре-
делением физических свойств катализаторов и адсорбентов, удельного
объема пор, сорбционной емкости по парам воды и бензола. Приведен
перечень вопросов для текущего контроля знаний студентов, а также
дан вынесенный в приложение материал, характеризующий свойства
промышленных катализаторов и адсорбентов.

УДК 66.01.097.3+661.183(075.8)

ББК 35.20/46я73

ISBN 978-985-530-481-5

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2015

© Ещенко Л. С., 2015

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

v – объемная скорость газа, $\text{м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$
 ρ – плотность катализатора, $\text{г}/\text{см}^3$
 ρ_k – кажущаяся плотность катализатора, $\text{г}/\text{см}^3$
 ρ_n – насыпная плотность катализатора, $\text{г}/\text{см}^3$
 $\rho_{\text{и}}$ – истинная плотность катализатора, $\text{г}/\text{см}^3$
 φ – селективность (избирательность), %
 x – степень превращения, %
 $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
 α – пористость катализатора, %
 d – диаметр глобулы, нм
 V – объем пор, см^3
 V_y – удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
 $C_{\text{п}}$ – концентрация продукта, моль
 $C_{\text{р}}$ – концентрация реагента, моль
 $A_{\text{дин}}$ – динамическая сорбционная емкость, $\text{см}^3/\text{ч}$
 $A_{\text{ст}}$ – статическая сорбционная емкость, $\text{см}^3/\text{ч}$
 G – расход воздуха, $\text{дм}^3/\text{мин}$
 ε – порозность слоя твердого тела, %
 a_k – навеска катализатора, г
 k – коэффициент скорости процесса
 J – истираемость, %
 m – масса, кг
 P – равновесное давление, Па
 $r_{\text{п}}$ – радиус пор, нм
 σ – поверхностное натяжение адсорбата, $\text{Дж}/\text{м}^2$
 τ – продолжительность, мин или ч

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
1. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАТАЛИЗАТОРАМ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРАХ	11
2. ВАЖНЕЙШИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорбЕНТОВ	14
3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорбЕНТОВ	20
4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ, АДсорбЕНТОВ, НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	43
4.1. Плотность пористых тел	43
4.2. Выполнение и оформление лабораторных работ	45
<i>Лабораторная работа № 1. Определение насыпной плотности гранулированных катализаторов, адсорбентов, носителей каталитически активных веществ</i>	46
<i>Лабораторная работа № 2. Определение кажущейся плотности порошкообразных материалов</i>	47
<i>Лабораторная работа № 3. Определение истинной плотности порошкообразных материалов</i>	49
<i>Лабораторная работа № 4. Определение удельного объема пор твердых материалов и их пористости</i>	50
<i>Лабораторная работа № 5. Определение статической сорбционной емкости пористых тел по парам воды и бензола</i>	52
<i>Лабораторная работа № 6. Определение механической прочности гранул катализаторов, адсорбентов, носителей каталитически активных веществ в статическом режиме</i>	53

5. ВОПРОСЫ ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ	58
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	59
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	60
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	61
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	62
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	63
ПРИЛОЖЕНИЕ 6	64
ПРИЛОЖЕНИЕ 7	65
ПРИЛОЖЕНИЕ 8	67
ПРИЛОЖЕНИЕ 9	68
ПРИЛОЖЕНИЕ 10	70
ПРИЛОЖЕНИЕ 11	72
ПРИЛОЖЕНИЕ 12	73
ПРИЛОЖЕНИЕ 13	74
ПРИЛОЖЕНИЕ 14	75
ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	76

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторный практикум по курсу «Технология катализаторов и адсорбентов» предназначен 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», выполняющих лабораторные работы в 9-м семестре, и служит для более глубокого изучения теоретических основ каталитических и адсорбционных процессов и свойств катализаторов и адсорбентов.

Адсорбция и катализ играют огромную роль в процессах получения химических продуктов, тонкой очистки жидкостей и газов, разделения газовых смесей и в других производствах. При проведении гетерогенных каталитических и адсорбционных процессов, когда катализатор или адсорбент находятся в твердой фазе, большое влияние имеет пористость. Пористая структура является одной из основных характеристик катализаторов и адсорбентов. Как правило, твердые катализаторы (сорбенты) пронизаны лабиринтом пор, которые образуют внутреннюю поверхность, составляющую десятки и сотни метров на грамм твердого тела. Поскольку при проведении гетерогенных процессов чрезвычайно важны такие характеристики, как удельная поверхность твердого тела и доступность к ней молекул реагентов, то существует широкий спектр методов исследования, таких как определение суммарной площади поверхности контактной массы, объема пор по адсорбции газов, распределения пор по размерам с использованием изотерм адсорбции или методом ртутной порометрии, исследование сорбционной емкости.

Целью лабораторного практикума по дисциплине «Технология катализаторов и адсорбентов» явилось определение структурно-адсорбционных характеристик катализаторов и адсорбентов, исходя из данных по исследованию их насыпной, кажущейся, истинной плотностей, позволяющих оценить пористость и поровую структуру твердого тела. Кроме того, предусмотрено выполнение лабораторных работ, связанных с определением удельного объема пор катализаторов и адсорбентов и их сорбционной емкости по парам H_2O и бензола.

Исходя из объема часов, предназначенных согласно учебному плану изучения дисциплины, запланировано выполнение пяти лабораторных работ, связанных с определением насыпной, кажущейся, истинной плотности катализаторов и адсорбентов, согласно стандартным методикам, используемым для исследования физических свойств пористых материалов. Поскольку исследование свойств катализаторов и адсорбентов носит комплексный характер, то в методическом пособии описан и ряд других методов, таких как определение активности катализаторов, равновесной и динамической сорбционной емкости адсорбентов, площади поверхности пористых тел, радиуса пор, которые широко используют в научно-исследовательских и заводских лабораториях, и студентам будет полезно ознакомиться с ними. Кроме того, рассмотрены теоретические данные об особенностях строения пористых тел.

Лабораторный практикум содержит приложение, в котором приведен материал в виде конкретных примеров свойств промышленных контактных масс, катализаторов и адсорбентов.

ВВЕДЕНИЕ

Производства, в которых одна или несколько основных химических реакций происходят с участием катализаторов, называют каталитическими.

Катализ – увеличение скорости химических реакций или возбуждение их в присутствии катализаторов, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но восстанавливают свой химический состав при окончании каталитического акта. Обычно катализатор многократно вступает в такое взаимодействие, повышая скорость химической реакции в течение длительного времени, при этом образуются продукты реакции, масса которых может превосходить массу самого катализатора в тысячи раз. Если процессы катализа рассматриваются применительно к производственной практике, то используют термин «промышленный катализ». В теории катализа описывается механизм и кинетика каталитических реакций на молекулярном уровне и ионном уровне (микроуровне), в промышленном же катализе изучается макрокинетика, т. е. кинетика каталитических процессов, включающих собственно химическую реакцию и стадии подвода реагентов в зону реакции и отвода продуктов (диффузные процессы).

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

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

Из распространенных ныне в промышленной практике твердых катализаторов первой была открыта и получила широкое применение металлическая платина. В первой четверти XVIII в. открыто ускоряющее действие платины в реакциях разложения перекиси водорода, окисления водорода, оксида углерода и углеводородов, окисления спирта в уксусную кислоту. В 1831 г.

Филиппс запатентовал применение платины для окисления диоксида серы. Однако резкое снижение активности платины при переработке сернистого газа, полученного обжигом колчедана, препятствовало ее промышленному использованию. Причина этого явления – отравление платины соединениями мышьяка и другими ядами – была установлена лишь в конце XIX в. Только после этого были разработаны способы очистки газов от контактных ядов и возник крупномасштабный промышленный каталитический процесс – контактное окисление диоксида серы.

Ныне разработаны тысячи катализаторов, несколько сот из них находят применение в гетерогенном и гомогенном катализе. Важнейшие крупномасштабные химические производства базируются на использовании катализаторов, отличающихся как химическим, фазовым составом, так и формой, размером гранул, содержанием активного вещества.

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

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

Большое значение в жизни современного общества имеют такие продукты химической промышленности, как серная кислота, аммиак, азотная кислота. Почти все отрасли промышленности потребляют эти вещества или же другие химические соединения,

полученные с их помощью. Между тем крупномасштабное производство серной кислоты, аммиака и азотной кислоты из аммиака стало возможным только благодаря открытию соответствующих катализаторов и разработке способов их применения.

Для синтеза аммиака и процессов гидрирования органических соединений необходим водород, значительную часть которого производят конверсией природного газа (в основном метана) с водяным паром. Первую стадию этого процесса осуществляют на никелевом катализаторе с получением синтез-газа, содержащего водород и оксид углерода. Вторую стадию – конверсию оксида углерода с водяным паром – проводят на оксидах железа и хрома.

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

Следует отметить, что растет использование катализаторов для очистки технологических и отходящих газов. При этом вредные компоненты превращаются в безвредные вещества или же легко выделяемые из газовой смеси.

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

1. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАТАЛИЗАТОРАМ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРАХ

Выбор катализатора или адсорбента для того или иного процесса определяется в основном технологическими и экономическими соображениями. Катализаторы должны иметь высокую активность, избирательность, термоустойчивость, устойчивость к действию контактных ядов, легко регенерироваться, быть механически прочными и т. д.

Высокая интенсивность работы (активность) катализатора достигается определенным сочетанием химического и минералогического составов катализатора, оптимальной пористостью его структуры и зависит от технологических параметров процесса.

Интенсивность работы катализатора можно рассчитать по формулам:

$$I = v_k C_{\text{п}} \rho_{\text{п}} \quad (1)$$

или

$$I = v_{\text{н}} C_{\text{н}} \rho_{\text{п}} \beta, \quad (2)$$

где v_k , $v_{\text{н}}$ – конечная (на выходе из катализатора) и начальная (на входе в слой катализатора) объемные скорости газового потока соответственно, $\text{м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$; $\rho_{\text{п}}$ – плотность чистого продукта, $\text{кг}/\text{м}^3$; β – коэффициент пересчета начальной объемной скорости в конечную, учитывающую изменение объема реакционной смеси в реакции.

Избирательность (селективность) действия промышленного катализатора φ обычно выражают отношением массы целевого продукта, полученного практически к общей массе исходного вещества, вступившего во все реакции

$$\varphi = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{пр}} + m_{\text{поб}}} = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{исх. в-ва}}}, \quad (3)$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса целевого продукта, кг ; $m_{\text{исх. в-ва}}$ – масса исходного вещества, кг .

Селективность можно определить также отношением степени превращения основного исходного вещества в целевой продукт $x_{\text{пр}}$ к общей степени его превращения x :

$$\varphi = \frac{x_{\text{пр}}}{x}. \quad (4)$$

Избирательность катализатора имеет большое значение для большинства каталитических процессов органической технологии, в которых термодинамически возможен ряд параллельных или последовательных реакций.

Температура зажигания – минимальная температура при которой катализатор имеет активность, достаточную для автотермической работы в промышленных условиях.

Для адиабатических экзотермических процессов понижение температуры зажигания, кроме экономии энергии на подогрев газообразных реагентов, позволяет повысить выход продукта в данном слое катализатора. В реактор фильтрующего слоя нельзя подавать газ при температурах ниже температуры зажигания, т. к. это вызовет потерю автотермичности, постепенное охлаждение всего слоя и прекращение работы реактора.

При проведении экзотермических процессов во взвешенном слое в условиях установившегося изотермического режима работы реактора можно подавать газообразные реагенты при температуре (на входе в слой катализатора), которая значительно ниже температуры зажигания.

Термостойкость катализатора в течение длительного времени при температурах эксплуатации имеет особенно большое значение для реакторов с неподвижным слоем катализатора, 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 химические процессы рекристаллизации с образованием неактивных кристаллов, а также перестройка структуры без изменения химического состава кристаллов, уменьшение их удельной поверхности и даже спекание. Это типичные причины снижения активности катализатора.

Повышенная теплопроводность зерен катализатора способствует выравниванию температуры в слое и уменьшению диапазона температур (Δt) адиабатических процессов.

В кипящем слое мелкозернистого катализатора высокая эффективная теплопроводность обеспечивается перемешиванием зерен. Именно перемешивание обеспечивает изотермичность слоя и увеличивает на порядок коэффициенты теплопередачи между слоем и поверхностями теплообмена. Однако и в кипящем слое предпочтительны зерна с повышенной теплопроводностью.

Прочность гранул 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 гранул, достигающего в трубчатых и шахтных реакторах высоты 5 м. В реакторах со взвешенным слоем катализатора и с движущимся катализатором под прочностью понимают, прежде всего, изнosoустойчивость зерен при ударах и трении друг о друга, о стенки реактора и теплообменных элементов.

Использование непрочных гранул контактной массы приводит к их разрушению. При этом снижается выход продукта, происходит загрязнение аппарата и коммуникаций катализаторной пылью, а также готового продукта.

Стойкость катализатора к действию возможных контактных ядов и стабильность в работе – один из важнейших критериев при сравнении различных катализаторов, пригодных для данной реакции.

Малая стоимость катализатора – определяющий фактор, несмотря на то, что стоимость израсходованного катализатора (потери его) составляет, как правило, лишь незначительную часть себестоимости продукта.

В приложении в качестве примеров приведены характеристики некоторых катализаторов (контактных масс), применяемых в промышленных химико-технологических процессах.

2. ВАЖНЕЙШИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорбЕНТОВ

Как уже отмечалось, важнейшими характеристиками пористых тел являются удельная поверхность, объем и размер пор, которые определяют адсорбционные, диффузные, механические, капиллярные и другие их свойства. Для удобства расчета геометрии глобулярных структур сделано допущение об их монодисперсности. Определяющими параметрами таких систем являются размер глобул и плотность упаковки. Размер глобул возможно оценить как среднее экспериментальное значение с помощью микроскопа или из величины удельной поверхности (S , м²/г), определенной по адсорбции паров бензола по формуле

$$d = \frac{6 \cdot 10^4}{\rho S}, \quad (5)$$

где ρ – истинная плотность твердой фазы, определяемая пикнометрическим методом с использованием в качестве рабочей жидкости бензола, г/см³.

Плотность упаковки численно может быть выражена пористостью ϵ , т. е. долей объема пористого тела, приходящегося на поры (относительный свободный объем, см³/см³):

$$\epsilon = \frac{V_{\text{п}}}{(V_{\text{п}} + V_{\text{т}})}, \quad (6)$$

где $V_{\text{п}}$ – объем пор, см³; $V_{\text{т}}$ – объем твердой фазы, которые находят из кажущейся и истинной плотности, см³.

В качестве количественной характеристики – плотность упаковки – выбрано число контактов (координационное число) n каждой частицы с соседними. Этот параметр связан с пористостью. Зависимость ϵ от n показана на рис. 1.

Зная диаметр глобулы d и число контактов n , можно рассчитать диаметр окружности, вписанной в горло поры по формуле

$$d_{\text{окр}} = dK. \quad (7)$$

Ниже приведены численные значения K для различных правильных упаковок:

n	3	4	6	8	12
K	1,9	0,915	0,414	0,225	0,155

Для расчета диаметра сужения (горла) поры предложена формула

$$d_r = \frac{vV_{\pi}}{S}, \quad (8)$$

где v – коэффициент (среднее значение для реальных систем из случайно упакованных глобул равно 2,8); V_{π} – объем пор, см^3 .

Относительный объем V_r , занимаемый глобулами, составляет $(1 - \epsilon)$, где свободный объем ϵ не зависит от размера сферических глобул и определяется способом упаковки. Объем глобул в 1 см^3 пористого тела, выраженный через размер и число глобул в этом объеме тела, будет следующим:

$$1 - \epsilon = \frac{4}{3} \pi r_r^3 m, \quad (9)$$

где r_r – радиус глобулы; m – число глобул в 1 см^3 .

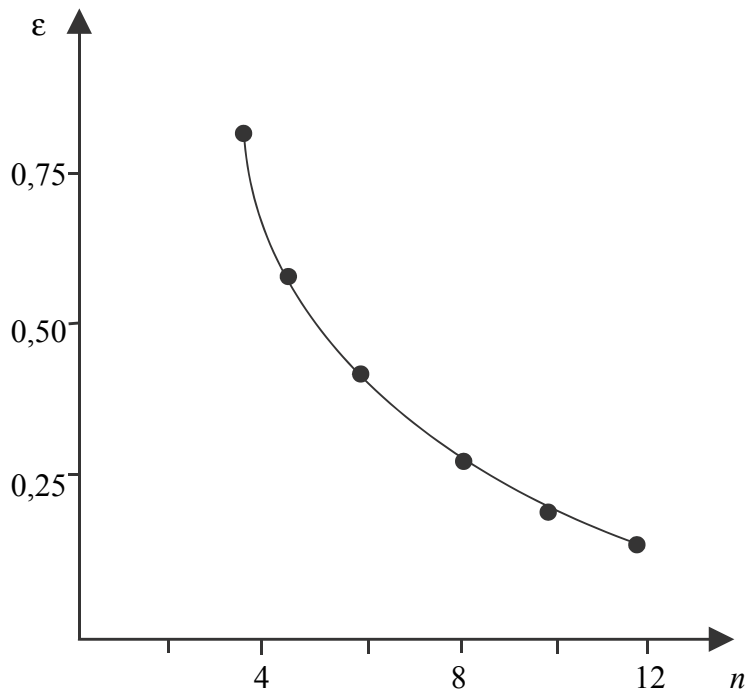


Рис. 1. Зависимость пористости от числа контактов

Внутренняя поверхность 1 см³ пористого материала, выраженная через свободный объем и радиус глобулы имеет вид

$$S_{\text{вн}} = \frac{4\pi r_{\text{г}}^2 (1 - \varepsilon)^3}{4\pi r_{\text{г}}^3} = \frac{3(1 - \varepsilon)}{r_{\text{г}}}. \quad (10)$$

При беспорядочной упаковке глобул используют выражение для гидравлического радиуса $r_{\text{гидр}}$ как отношение свободного объема к внутренней поверхности 1 см³ пористого материала:

$$r_{\text{гидр}} = \frac{\varepsilon}{S_{\text{вн}}} = \frac{\varepsilon r_{\text{г}}}{3(1 - \varepsilon)}. \quad (11)$$

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. Изотерму адсорбции обычно изображают графически. Она является основной характеристикой адсорбционной способности адсорбента (рис. 2).

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

На рис. 2 изображены изотермы адсорбции азота на непористом и крупнопористом адсорбентах, обладающих одинаковой величиной поверхности. До давления $4 \cdot 10^{-2}$ мПа азота обе кривые совпадают, однако при более высоких давлениях пористый адсорбент поглощает большее количество азота, чем непористый. Для крупнопористого адсорбента характерно явление неполной обратимости процесса адсорбции, наблюдается удерживание некоторого количества адсорбированного вещества при десорбции. Кривые изотермы адсорбции и десорбции не совпадают, образуя

на изотерме адсорбции гистерезисную петлю, обусловленную капиллярной конденсацией в порах.

Получение подобной информации о размерах и форме пор в микропористых твердых телах в большинстве случаев осуществляется путем детальной интерпретации полной изотермы адсорбции паров, например, азота, бензола, взятых в качестве адсорбата.

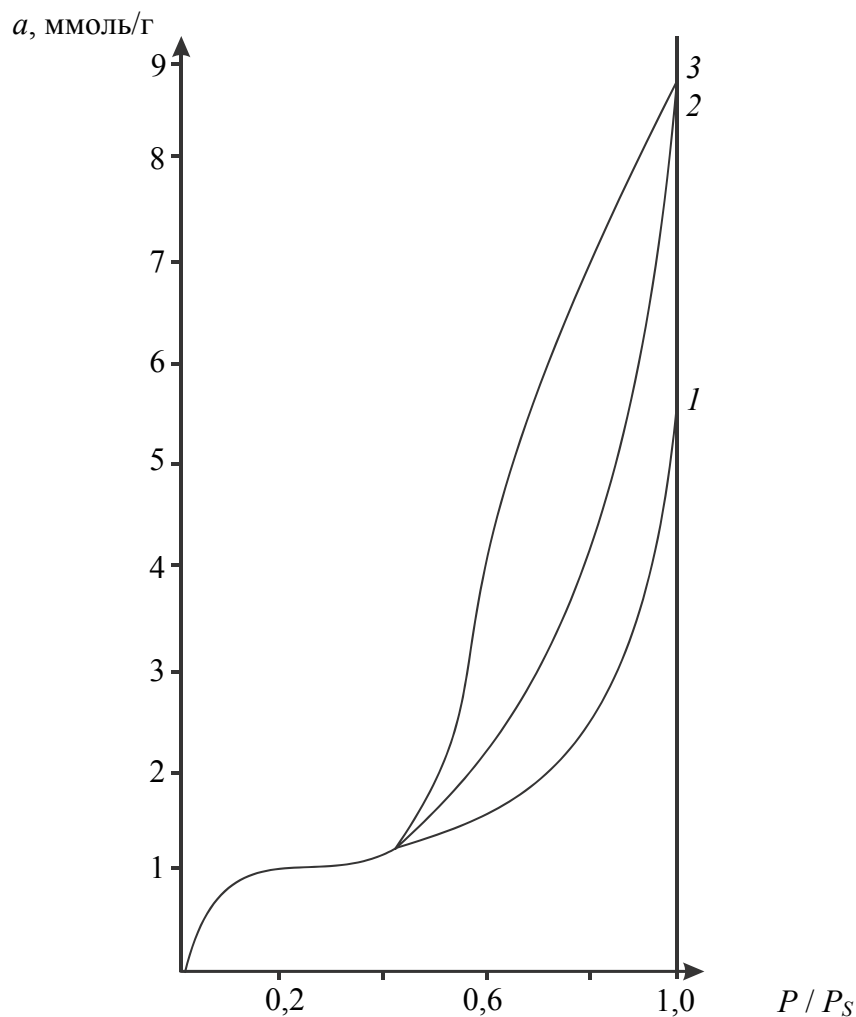


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на двух адсорбентах, обладающих одинаковой поверхностью:
1 – сорбция и десорбция на непористом адсорбенте;
2, 3 – сорбция и десорбция на пористом адсорбенте

Рассмотрим пору в виде чернильницы, разрез которой представлен на рис. 3. С увеличением парциального давления адсорбата при физической адсорбции сначала заполняется широкая часть

поры и газовая фаза оказывается в равновесии с поверхностью жидкости в капилляре радиуса $r_{п2}$.

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

$$\ln \frac{P}{P_S} = -\frac{2\sigma V_{мл} \cos \varphi}{r_{п} RT}, \quad (12)$$

где P – равновесное давление адсорбата, Па; P_S – давление насыщенного пара адсорбата, Па; σ – поверхностное натяжение жидкости, Дж/м²; $V_{мл}$ – молярный объем адсорбата в жидком состоянии, см³/моль; φ – угол смачивания между твердым веществом и жидкостью, град; $r_{п}$ – радиус поры, нм; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, град.

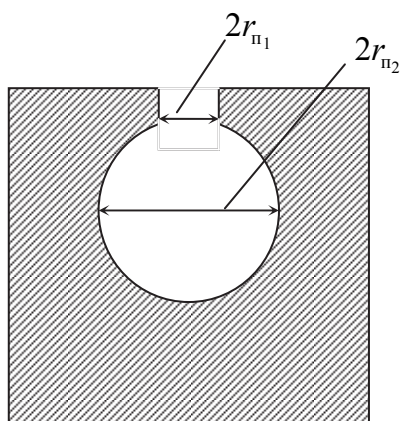


Рис. 3. Форма поры-«чернильницы»

Подставив в (12) константы азота, получим уравнение

$$\ln \frac{P}{P_S} = -\frac{0,977 \text{ нм}}{r_{п}}. \quad (13)$$

Радиусу широкой части поры $r_{п2}$ соответствует 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, по сравнению с равновесным P_1 , соответствующим радиусу $r_{п1}$. Поскольку $r_{п1} < r_{п2}$ из уравнения Кельвина следует, что $P_1 < P_2$, и десорбция произойдет только при более низком дав-

лении, в сравнении конденсацией 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.

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. Параметры, характеризующие физические свойства катализаторов, сведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические характеристики катализаторов и адсорбентов

Характеристика	Обозначения	Определение
Кажущаяся плотность	$\rho_{\text{к}}$	Заполнение объема ртутью
Истинная плотность	$\rho_{\text{ист}}$	Пикнометрический способ заполнения объема пикнометрической жидкостью, в частности бензолом
Удельный объем зерна	$V_{\text{к}}$	$1 / \rho_{\text{к}}$
Удельный объем скелета	$V_{\text{ист}}$	$1 / \rho_{\text{ист}}$
Насыпная масса	—	Масса катализатора / объем
Объем пор	$V_{\text{п}}$	$V_{\text{п}} = V_{\text{к}} - V_{\text{ист}}$
Пористость, %	ε	$(V_{\text{п}} / V_{\text{к}}) \cdot 100$
Средний радиус пор	$r_{\text{п}}$	$2V_{\text{п}} / S$
Микропоры	—	$r_{\text{п}} < 10 \text{ нм}$
Мезопоры	—	$10 \text{ нм} < r_{\text{п}} < 100 \text{ нм}$
Макропоры	—	$r_{\text{п}} > 100 \text{ нм}$

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ

Исследование катализаторов должно носить комплексный характер, обеспечивающий выявление их основных эксплуатационных характеристик. К таковым, прежде всего, относятся активность, механическая прочность и стабильность в работе.

Результирующей и «главной» характеристикой является активность, показателем которой в зависимости от используемой методики могут быть степень превращения вещества, константа скорости реакции и просто скорость.

Существует большой набор методов, позволяющих фиксировать свойства катализаторов. Это определение химического и фазового составов. При их изучении могут быть использованы приемы «мокрой» химии, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная и мессбауэровская спектроскопия, а также методы ЭПР и ЯМР.

Поскольку при протекании гетерогенных процессов чрезвычайно важны такие характеристики, как доступность и площадь поверхности катализаторов, то определения их представлены широким спектром методов исследования. Это измерение суммарной площади поверхности контактной массы, поверхности нанесенного металла и объема пор по адсорбции газов; определение распределения пор по размерам методом ртутной порометрии и др.

Изучение механической прочности контактных масс также многообразно и определяется гидродинамическими реакционными условиями. Если имеет место фильтрующий слой, то замеряется прочность гранул катализатора на раздавливание, если кипящий слой, то определяется индекс истирания.

Этот перечень мог бы быть продолжен, т. к. разработка методов исследования катализаторов в настоящее время интенсивно развивается. Особенно успешно создаются методы, связанные с определением активной поверхности катализатора, обуславливающей технологические показатели гетерогенно-каталитического процесса.

❖ Особенности определения активности катализатора

Наиболее существенной характеристикой любого катализатора является его активность в определенном каталитическом процессе. Выбор методики исследования активности связан с особенностями реакций, условиями эксперимента и т. д.

Мерой каталитической активности может служить скорость протекания реакции в исследуемом направлении в присутствии катализатора. При оценке активности контактных масс в производственных условиях обычно вычисляют скорость реакции по отношению к единице объема V контакта:

$$\frac{dm_{\text{п}}}{Vd\tau} = k\Delta C \quad (14)$$

или

$$-\frac{dm_{\text{и}}}{Vd\tau} = k\Delta C, \quad (15)$$

где $m_{\text{п}}$, $m_{\text{и}}$ – массы продукта и исходного вещества соответственно.

Скорость реакции выражают также: 1) нарастанием концентрации продукта $C_{\text{п}}$ во времени или степенью превращения x основного исходного вещества; 2) через концентрацию основного исходного реагента $C_{\text{р}}$ или через его начальную концентрацию $C_{\text{н}}$ и общую степень превращения:

$$\frac{dC_{\text{п}}}{d\tau} \text{ или } \frac{dx}{d\tau}; \quad (16)$$

$$-\frac{dC_{\text{р}}}{d\tau} \text{ или } -\frac{C_{\text{н}}dx}{d\tau}. \quad (17)$$

Определяющим во всех этих случаях будет произведение $k\Delta C$ (в литературе иногда вместо ΔC пишут $f(C_{\text{н}})$).

Для определения удельной каталитической активности или активности единицы поверхности необходимо замерить всю внутреннюю площадь поверхности и полностью ее использовать в реакции, т. е. вести процесс в кинетической области. В этом случае скорость реакции выражается формулами:

$$\frac{dm_{\text{п}}}{S_{\text{уд}}d\tau} = k\Delta C; \quad (18)$$

$$-\frac{dC_p}{S_{уд}d\tau} = \frac{C_p}{S_{уд}} \frac{dx}{d\tau} = k\Delta C. \quad (19)$$

При определении активности производственных крупнозернистых катализаторов их дробят для снятия диффузионных торможений. Для расчета промышленных аппаратов целесообразно определять активность катализаторов на натуральных зернах. В этом случае в уравнениях k – коэффициент скорости процесса, учитывающий диффузионные торможения. Он может быть много меньше, чем константа скорости реакции.

Существует много различных методов определения кинетических характеристик, которые могут быть разделены на две основные группы: статические, осуществляемые в закрытых системах, и проточные – в открытых системах.

Статический метод. Реакцию проводят в замкнутом объеме до установления термодинамического равновесия либо до полного превращения одного из исходных реагентов. Концентрация реагентов изменяется от исходной до равновесной, соответственно изменяется и скорость реакции по закону действующих масс (основному закону кинетики). Для исследуемого объема при отсутствии диффузионных торможений наблюдается постоянство температуры и концентрации по отношению к пространственным координатам реакционной системы.

Часто статический метод используют для измерения скоростей реакций, приводящих к изменению реакционного объема, что позволяет следить за ходом реакции по изменению давления.

Статические методы можно применять лишь для изучения катализаторов стационарных в отношении реакционных смесей.

Проточные (динамические) методы. Наиболее распространенными являются проточные методы измерения каталитической активности. В проточных установках поток реагентов пропускают с определенной скоростью через реакционный объем, содержащий катализатор, и производят замеры параметров процесса, анализ состава исходных веществ на входе в реактор, продуктов на выходе из него и по возможности в различных точках этого объема. Проточные методы позволяют проводить кинетические исследования в установившихся условиях, т. е. при постоянстве исходных концентраций, температур, давления, степени перемешивания и других параметров в каждом отдельном опыте. При переходе

от одного опыта к другому изменяют определенные параметры процесса на заданное значение.

Проточный метод является интегральным и непрерывным и позволяет осуществлять процесс как угодно долго при заданных концентрациях, температурах, давлениях, линейных и объемных скоростях газового потока на входе в реактор. Естественно, что концентрации реагирующих веществ и другие параметры изменяются по длине (высоте) реактора в результате химического превращения. Аппаратурное оформление таких установок проще, а чувствительность ниже, чем у статических.

При использовании проточного метода с неподвижным слоем катализатора в реакторе обычно допускают, что движение газа в слое катализатора отвечает режиму идеального вытеснения, т. е. пренебрегают радиальными градиентами давления, температуры, концентрации. Соответственно среднюю скорость процесса по высоте слоя H или по времени контакта τ (поскольку τ пропорционально H) определяют интегрированием кинетических уравнений.

Основное достоинство проточного метода – возможность определения каталитической активности при стационарном состоянии катализатора. Существенный недостаток – невозможность прямого измерения скорости реакции и трудность осуществления в реальных условиях режима идеального вытеснения.

Однако ряд преимуществ проточного метода (простота конструктивного оформления, непрерывность работы, возможны проверки катализатора в условиях, близких к производственным, обеспечили ему широкое применение при изучении каталитических реакций окисления оксида углерода, оксида серы (IV), аммиака, спиртов и др.

Использование проточного метода основано на принятии упрощающих предположений о режиме идеального вытеснения и о квазистационарном состоянии системы. Отклонения от таких режимов обусловлены наличием определенных градиентов, возникающих в применяемых системах.

Безградиентный проточно-циркуляционный метод осуществляют в условиях практического отсутствия в реакционной зоне перепадов концентраций и температур. Перемешивание в проточно-циркуляционной системе достигается интенсивной циркуляцией реакционной смеси через катализатор в замкнутом объеме при непрерывном поступлении и введении газового потока, причем

количество циркулирующего газа должно значительно превышать количество вновь вводимого исходного газа. Циркуляция с большой скоростью происходит с помощью насосов: механических, поршневых или электромагнитных, мембранных и др. Циркуляционный контур, состоящий из электромагнитного насоса (подача 600–1000 л/ч), клапанной коробки двойного действия и реактора, помещенного в печь.

Высокая линейная скорость реакционной смеси в цикле и малая степень превращения обуславливают минимальные градиенты концентраций и температур, при этом слой можно рассматривать как бесконечно малый, а реактор – как аппарат идеального смешения. Основными достоинствами проточно-циркуляционного метода являются:

1. Прямое измерение скорости реакции в каждом опыте.
2. Легкость достижения постоянства температуры в реакторе, даже для реакций со значительным тепловым эффектом, благодаря интенсивной циркуляции и соответственно малому изменению степени превращения в слое катализатора.
3. Осуществление процесса в режиме, аналогичном полному смешению, т. е. без внешнEDIффузионных торможений, при практическом отсутствии перепадов концентраций и температур.
4. Возможность работы с любым количеством катализатора, вплоть до одной гранулы, при любых размерах гранул и соотношениях размеров гранул и реактора.

Искажение, связанное с переносом внутри зерен (т. е. внутрИдИффузионное торможение), сохраняется. Снятие его требует уменьшения размера зерен катализатора при испытании. Сохраняя неизменным химический состав и изменяя размеры зерен катализатора, можно выявить влияние пористой структуры на активность контактной массы, т. е. определить внутрИдИффузионное торможение при различных размерах зерен, а также их максимальный размер, соответствующие переходу от внутрИдИффузионной области к кинетической.

К недостаткам проточно-циркуляционного метода можно отнести:

- сложность аппаратного оформления;
- необходимость достаточных количеств исходных веществ и времени для достижения стационарного состояния, в некоторых случаях – возможное усиление побочных процессов.

Существенные преимущества проточно-циркуляционного метода подтверждают целесообразность его применения при изучении кинетики реакций.

Существует дифференциальный способ исследования каталитической активности, представляющий собой обычный проточный метод при малом количестве катализатора и больших объемах протекающей реакционной смеси, т. е. при больших объемных скоростях. Благодаря этому изменение степени превращения в слое катализатора невелико, и количество превращенного вещества может служить мерой скорости реакции. Однако этот метод не обеспечивает достаточной точности измерения скорости реакции.

В проточно-циркуляционных методах для расчета скорости реакции используют не состав смеси на входе и выходе из слоя катализатора, а состав смеси, поступающий в циркуляционный контур и выходящий из него. Поэтому каталитическая активность проточно-циркуляционным методом может быть измерена с гораздо большей точностью.

❖ Адсорбционные методы исследования катализаторов и адсорбентов

Как уже отмечалось, к числу важнейших характеристик контактных масс относится их пористая структура – размер поверхности, суммарный объем пор и их распределение по радиусам.

Ниже приведены некоторые методы определения макроструктуры катализаторов и адсорбентов. Все они достаточно надежны, не очень сложны, а потому с успехом могут быть применены на предприятиях, выпускающих контактные массы, носители, сорбенты.

Определение поверхности пористых тел. Эти методы делят на три основные группы: объемные, весовые и методы, основанные на измерении теплопроводности (динамические).

В объемном методе при данном давлении измеряют изменение объема газа, которое и служит мерой количества адсорбированного вещества. Весовым методом определяют привес твердой фазы (адсорбент – адсорбат), обусловленный адсорбцией газа. В методах, основанных на измерении теплопроводности, используют ячейку, которая позволяет определить изменение теплопроводности потока газа, проходящего над сорбентом, вследствие изменения состава газа, вызванного адсорбцией или десорбцией.

Динамические методы приобрели распространение в связи с развитием газовой хроматографии.

Объемные методы. В настоящее время наиболее распространены объемные методы определения поверхности. Разработано много вариантов вакуумных установок такого типа. Схема одной из объемных установок приведена на рис. 4.

Обязательным условием работы объемным методом является хорошее (до $\pm 0,05^\circ\text{C}$) термостатирование измерительной бюретки. Для создания в приборе разрежения к нему присоединяют форвакуумный насос. С помощью колбы 8, откалиброванной до подключения к установке, производят все необходимые измерения объемов системы. Ртутный манометр 5 предназначен для измерения давления в системе, а масляный 4 – для определения изменения давления при адсорбции. Измерения проводят следующим образом.

Сначала установку, полностью подготовленную к работе, подсоединяют к вакуумной линии для «тренировки». Затем колбу 6 наполняют азотом. Для этого к крану 1 присоединяют трубку, конец которой опущен в жидкий азот.

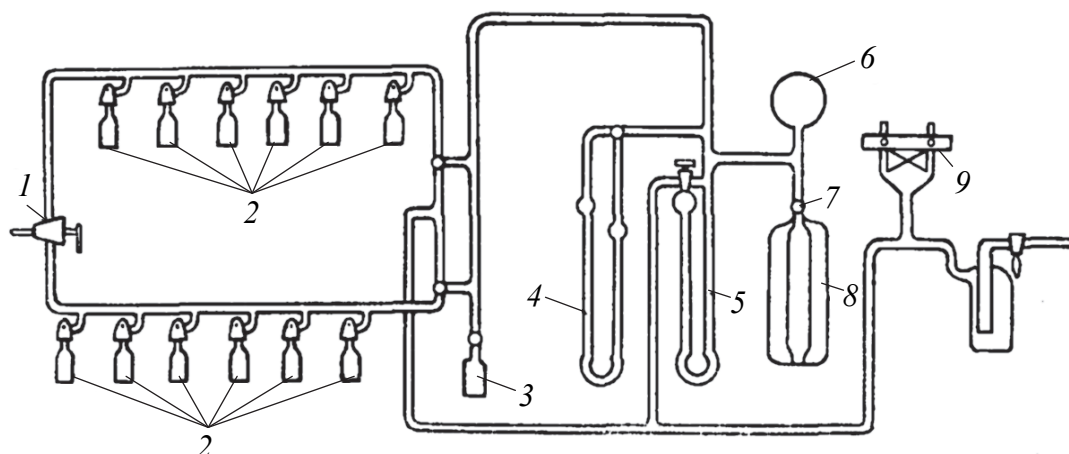


Рис. 4. Адсорбционная установка для определения площади поверхности объемным методом:

- 1 – кран для подачи азота; 2 – кюветы; 3 – ампула; 4 – масляный манометр;
5 – ртутный манометр; 6 – колба для хранения газа; 7 – кран;
8 – калиброванная колба; 9 – лампа термопары

Используя известный объем калиброванной колбы и применяя закон Бойля – Мариотта (измерение проводят отдельно для каждой кюветы), измеряют адсорбционный объем системы и замеряют давление P_1 (P_1 должно примерно составлять 16 кПа) газа в си-

стеме при открытом кране 7, затем кран 7 закрывают и откачивают газ, далее вновь открывают кран 7 (при этом остальные краны ставят в такое положение, чтобы азот, находящийся в колбе 8, переходил только в измерительный объем) и фиксируют давление газа P_2 . По значениям P_1 , P_2 и известному объему колбы 8 (V_1) вычисляют искомый объем V_2 :

$$V_2 = \frac{V_1 P_1}{P_2}. \quad (20)$$

Далее градуируют масляный манометр по ртутному и определяют поправку на охлаждение газа в кювете. Для нахождения этой поправки в зависимости от навески адсорбента загружают в каждую кювету определенное число стеклянных шариков или палочек. Затем систему снова вакуумируют, подают азот до давления 16 кПа, все кюветы (кроме одной) отключают, замеряют давление и погружают эту кювету в жидкий азот. После того, как давление стабилизируется, вычисляют коэффициент охлаждения i :

$$i = \frac{\Delta P}{P}, \quad (21)$$

где P – давление азота в системе; ΔP – изменение давления после погружения кюветы в жидкий азот (после адсорбции).

Такие измерения проводят для каждой кюветы, и строят график зависимости коэффициента охлаждения от навески $a_{\text{кат}}$. При непосредственном измерении удельной площади поверхности берут навеску исследуемого материала из такого расчета, чтобы ее суммарная поверхность была 5–100 м². Все заполненные навесками кюветы ставят в рабочее положение, для чего соединяют вакуумной линией и создают необходимый вакуум при обогреве 200–250°C. Затем отключают насос и обогрев. После охлаждения кюветы соединяют с измерительной системой. Далее из колбы с азотом подают газ с таким расчетом, чтобы давление в системе стало 16 кПа, отключают от системы все кюветы, кроме одной, замеряют показания манометра и кювету погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом. После того как положение уровня жидкости в манометре установится, снова замеряют давление.

Удельную площадь поверхности катализатора рассчитывают по формуле

$$S_{\text{уд}} = \frac{A(\Delta P - iP)}{(na_{\text{кат}})}, \quad (22)$$

где A – постоянная для данного объема системы:

$$\frac{4,4VB}{(1 + \frac{t}{273})760};$$

4,4 – площадь поверхности адсорбента, которую занимает 1 см³ газообразного азота при нормальных условиях, м²/см³; V – объем системы, в которой проводят адсорбцию, см³; B – коэффициент пересчета показаний масляного манометра на ртутный; t – температура помещения, °C;

$$n = \frac{V}{V_{\text{м}}}.$$

Записав уравнение БЭТ в ином виде, можно определить значение n :

$$n = \frac{V}{V_{\text{м}}} = C \frac{P}{P_0} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]. \quad (23)$$

Хроматографический метод определения поверхности имеет ряд преимуществ по сравнению со статическими: хроматографические установки не требуют вакуумной аппаратуры; они значительно проще в монтаже; само определение занимает гораздо меньше времени, являясь при этом более чувствительным (можно определять площадь поверхности равную 0,01 м²/г).

Сущность метода заключается в том, что из смеси адсорбата с газом-носителем производят поглощение адсорбата при охлаждении образца адсорбента до температуры жидкого азота. Это временно приводит к уменьшению концентрации адсорбата в смеси, проходящей через измерительную ячейку катарометра, что регистрируется потенциометром и фиксируется на диаграмме самописца в виде адсорбционного пика. По достижении равновесия в системе катализатор – газ перо самописца возвращается в прежнее положение. При комнатной температуре образца концентрация адсорбата в смеси в результате десорбции временно возрастает, и это изменение дает на диаграмме десорбционный пик,

направленный в противоположную сторону от нулевой линии катарометра (детектор по теплопроводности) по отношению к адсорбционному пику. Площадь адсорбционного пика на хроматограмме пропорциональна количеству адсорбированного адсорбата. При этом площади адсорбционного и десорбционного пиков будут равны. Часто адсорбционный пик получается «размытым», что затрудняет измерение его площади. Поэтому на практике обычно используют площадь более четкого десорбционного пика.

Выбор адсорбата имеет большое значение во всех адсорбционных методах, в том числе и в хроматографическом. Желательно, чтобы площадь молекулы адсорбата в монослое на поверхностях разной химической природы была постоянной. Кроме того, важно, чтобы при температуре опыта химическая адсорбция отсутствовала. Лучше всего этим требованиям отвечают инертные газы и азот.

При выборе газа-носителя следует руководствоваться в основном следующим: адсорбция газа-носителя при температуре опыта (температура жидкого азота) должна быть настолько мала, чтобы ею можно было пренебречь; коэффициенты теплопроводности газа-носителя и адсорбата должны сильно различаться между собой для обеспечения высокой чувствительности катарометра, действие которого основано на том, что нагретое тело теряет теплоту со скоростью, зависящей от состава окружающего газа. Поэтому скорость теплоотдачи может быть использована для определения состава газа.

Установка для определения площади поверхности катализатора хроматографическим методом состоит из системы очистки газов, дозирочных устройств, адсорбентов и измерительной части (хроматографа).

Образование мономолекулярного слоя адсорбата на катализаторе достигается выбором определенных соотношений газов в исходной смеси. Так, при работе с азотом его относительное парциальное давление в используемой газовой смеси должно быть в пределах 0,1–0,3. Если парциальное давление азота будет большим, то образуется полимолекулярный слой и при расчетах получаются завышенные результаты; если давление меньше, то не вся поверхность катализатора окажется покрытой молекулами азота.

Перед измерением площади поверхности катализатора прибор градуируют и определяют градуировочный коэффициент Z (см³/см²). После проведения эксперимента значение $S_{уд}$ рассчитывают

с учетом того, что площадь одной молекулы, например азота, в плотном монослое составляет $1,62 \text{ нм}^2$:

$$S_{\text{уд}} = S_{\text{п}} Z f \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1000 \cdot 22,4} \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{1}{a_{\text{кат}}}, \quad (24)$$

где $S_{\text{п}}$ – площадь пика, см^2 ; f – масштабный коэффициент; Z – градуировочный коэффициент, $\text{см}^3/\text{см}^2$. Погрешность расчета $S_{\text{уд}}$ по приведенной формуле не превышает $\pm 5\%$.

Чтобы получить более полную информацию о свойствах катализатора, важно измерить площадь поверхности отдельных компонентов катализатора, например активных оксидов металлов. С этой целью применяют хемосорбционные методы, основанные на различной адсорбции некоторых газов или паров компонентами катализатора. Так, при использовании низкотемпературной адсорбции оксида углерода оценена поверхность никеля, нанесенного на оксид алюминия. Химической адсорбцией кислорода определяется поверхность платины на сульфате бария.

В настоящее время методы отдельного определения площади поверхности компонентов все больше входят в практику исследования контактных масс и являются весьма перспективными.

❖ Определение радиусов пор

Для полной оценки структурных характеристик контактных масс необходимо знать объем пор или средний радиус и распределение объема пор по размерам. Зная размеры пор, можно при заданных условиях катализа определить наличие (или отсутствие) и степень внутридиффузионного торможения, а также степень использования внутренней поверхности катализатора, величина которой обратно пропорциональна размерам пор. Среди множества различных методов широкое применение нашел адсорбционный метод, который основан на том, что капиллярная конденсация в узких порах происходит при давлениях, меньших, чем давление насыщенного пара адсорбата. Снижение давления паров над цилиндрическим столбом жидкости, находящейся в поре (капилляре) с радиусом r , выражается уравнением Кельвина.

Если θ_c – угол смачивания между твердым веществом и жидкостью, то составляющая поверхностного натяжения равна $\sigma \cos \theta_c$ и уравнение изменится. Давление равновесной адсорбции P_a в

области капиллярной конденсации превышает соответствующее давление десорбции P_d , т. к. десорбция в этом случае происходит из целиком заполненных капилляров, и угол смачивания равен нулю. В опыте необходимо провести адсорбцию до относительного давления, равного единице, и десорбцию, а затем использовать для расчета десорбционную ветвь петли гистерезиса данной изотермы, поскольку при этом не нужна поправка на угол смачивания. На рис. 5 изображены изотермы адсорбции и десорбции паров бензола на крупнопористом силикагеле.

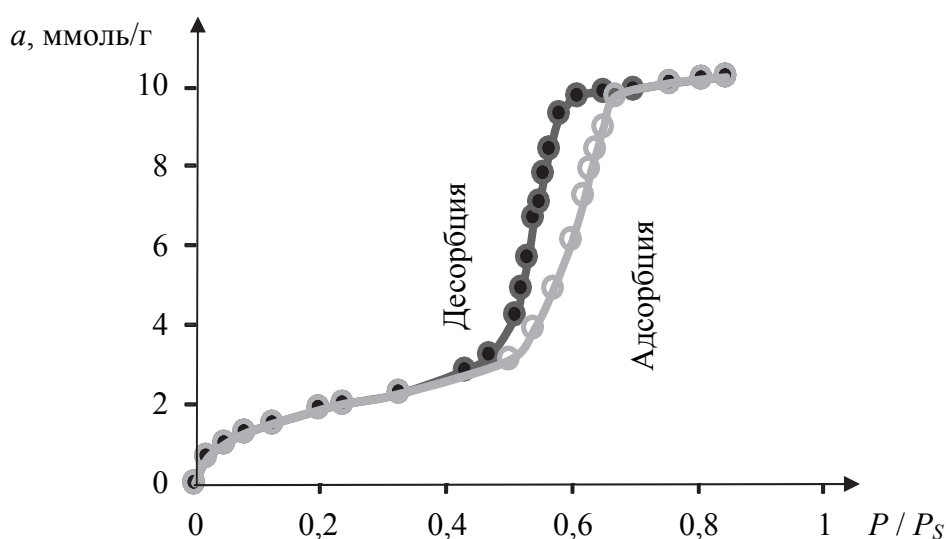


Рис. 5. Изотерма адсорбции и десорбции паров бензола на крупнопористом силикагеле

Каждая точка изотермы адсорбции дает значения адсорбированного количества a бензола и относительного давления пара P / P_s . Умножая значение a на V , находят объем пор, а подставляя в уравнение соответствующее значение P / P_s , получают r_k .

Поскольку капиллярная конденсация сопровождается обычно полимолекулярной адсорбцией в порах твердого вещества, уравнение Кельвина не может дать точного значения радиуса пор r ; значение r_k отличается от r на толщину δ адсорбционного полимолекулярного слоя

$$r = r_k + \delta. \quad (25)$$

Если принять $\delta = \text{const}$ во всей области относительных давлений, в которой протекает процесс капиллярной конденсации, то для модели сорбента с цилиндрическими или коническими

порами средняя статистическая толщина адсорбированного слоя имеет вид

$$\delta = \frac{aV}{S_{\text{уд}}}, \quad (26)$$

где a – адсорбция при данном относительном давлении P / P_s , ммоль/г; $S_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности сорбента, вычисленная по методу БЭТ, м²/г; V – объем 1 ммоль охлажденного пара при температуре опыта, см³.

Значение δ соответствует началу гистерезиса. На каждом этапе десорбции сорбента при $\delta = \text{const}$ наблюдается следующая зависимость:

$$\Delta_v = \Delta_v^* \left(\frac{r}{r_k} \right)^2, \quad (27)$$

где Δ_v – изменение сорбции, выраженной в объеме охлажденного пара при температуре опыта; Δ_v^* – приращение объема опорожненных пор. Отношение Δ_v^* / Δ_r (или dV / dr) выражает распределение объема пор по радиусам для твердого пористого тела.

Ртутная порометрия. Метод основан на свойстве ртути не смачивать многие твердые тела. Связь между внешним давлением P и капиллярным сопротивлением в порах твердого тела определяется уравнением капиллярного падения:

$$Shgp_{\text{ж}} = -\pi\sigma \cos \theta_c, \quad (28)$$

S – площадь поперечного сечения поры; h – высота капиллярного падения жидкости; π – периметр поры.

Поскольку $hgp_{\text{ж}} = P$, то $SP = -\pi\sigma \cos \theta_c$, или

$$\frac{S}{\pi} = \frac{-\sigma \cos \theta_c}{P}. \quad (29)$$

Отношение площади поперечного сечения пор к периметру представляет собой гидравлический радиус $r_{\text{гидр}}$, который всегда равен половине эквивалентного радиуса r , поры при сечении любой формы:

$$r_{\text{гидр}} = \frac{r}{2} = -\frac{\sigma \cos \theta_c}{P}; \quad (30)$$

$$r_3 = -\frac{2\sigma \cos \theta_c}{P}. \quad (31)$$

Пористую структуру твердых тел исследуют на установке, состоящей из поромеров низкого и высокого давления. Приборы позволяют замерить эквивалентные радиусы пор от 3,5 до 35 000 нм.

Поромер низкого давления предназначен для вакуумирования образцов, заполнения их ртутью и определения объема наиболее крупных пор.

Поромер высокого давления позволяет определять объем пор размером от 3 до 6000 нм. Дилатометр помещают в полость бомбы поромера. Перед повышением давления замеряют начальное сопротивление электрической цепи. Давление в бомбе (6–8 МПа) создают азотом из баллона. После использования азота включают масляный насос; создается определенное давление, при котором замеряют сопротивление цепи.

Расчет объема и радиуса пор производят следующим образом. Объем ртути (см³), заполняющий поры сорбента при данном давлении в бомбе поромера, рассчитывают по формуле

$$V_{рт} = K_d (R_p - R_0), \quad (32)$$

где K_d – константа дилатометра, см³/Ом (определяется специальной градуировкой и показывает, какой объем ртути должен войти в поры, чтобы сопротивление электрической цепи изменилось на 1 Ом); R_p – сопротивление цепи при данном давлении, Ом; R_0 – начальное сопротивление цепи, Ом.

Удельный объем пор (см³/г) составит

$$V_{уд} = \frac{V_{рт} \Delta V_{рт}}{a_{кат}}, \quad (33)$$

где $V_{рт}$ – поправка на сжатие всего объема ртути в дилатометре (вводят, начиная с давления 1 МПа):

$$V_{уд} = m_{рт} N_p, \quad (34)$$

где $m_{рт}$ – масса ртути в дилатометре, г; N_p – средний поправочный коэффициент при соответствующем давлении.

Эквивалентный радиус капилляров r_3 (нм), заполняемых при данном давлении P , имеет вид

$$r_3 = \frac{2\sigma \cos \theta_c}{P_{\text{прив}}}, \quad (35)$$

где $\sigma = 480 \cdot 10^{-2}$ Н/м (для ртути); $\theta_c = 140^\circ$ (для ртути); $P_{\text{прив}}$ – приведенное давление, МПа:

$$P_{\text{прив.}} = P_m + P_n - \Delta P, \quad (36)$$

где P_m – манометрическое давление, МПа; P_n – начальное давление, МПа; ΔP – уменьшение давления столба ртути в капилляре дилатометра, МПа.

При графическом изображении интегральной порограммы по оси ординат откладывают объем пор $\varphi_{\text{св}}$ ($\text{см}^3/\text{см}^3$) или $V_{\text{уд}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$), а по оси абсцисс – логарифмы их эквивалентных радиусов.

❖ Исследование адсорбционных свойств цеолитов

Основными адсорбционными показателями для оценки возможности применения адсорбента, являются динамическая и равновесная его емкости по адсорбатам. В качестве примера рассмотрена методика исследования адсорбционных свойств цеолитов, которая предусматривает определение их динамической и равновесной емкости при адсорбции диоксида углерода из осушенного воздуха при давлении, близком к атмосферному. Схема используемой в этих целях установки представлена на рис. 6.

Атмосферный воздух после нагнетателя проходит через фильтр 2 для очистки от механических примесей, реометр 3, осушитель 5 и поступает в адсорбер 6, заполненный цеолитом, после которого сбрасывается в атмосферу через газовый счетчик 13 марки ГСБ-400. Для обеспечения в течение исследований постоянной температуры осушитель и адсорбер располагаются в ванне с водой 4, температура которой поддерживается на уровне $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Слой цеолита в адсорбере имеет размеры: диаметр – 25 мм, высота – 30 мм. Масса цеолита составляет примерно 100 г. Перед исследованиями цеолит регенерируется при температуре $(450 \pm 20)^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, с одновременной продувкой сухим и очищенным от CO_2 газом.

Схема установки предусматривает регулирование расхода воздуха игольчатым вентилем 1; возможность определения влажности и содержания диоксида углерода в воздухе после осушителя

с помощью приборов 12 и 7, а также непрерывного измерения содержания CO_2 после адсорбера прибором 8.

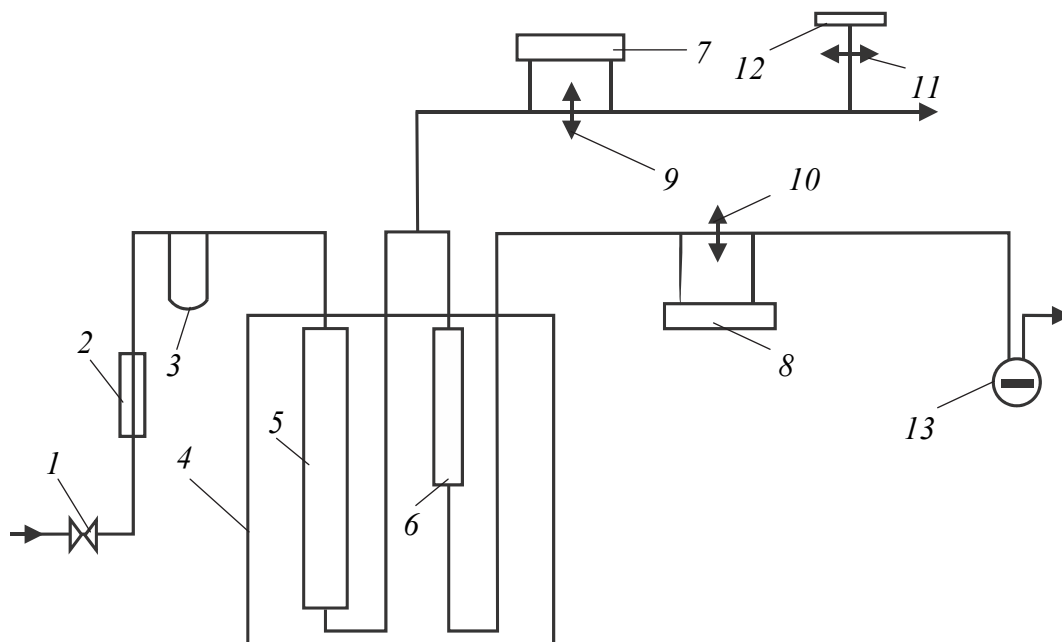


Рис. 6. Схема установки для определения динамической и равновесной емкости цеолита при адсорбции диоксида углерода из сухого воздуха при атмосферном давлении:

1 – игольчатый вентиль; 2 – фильтр; 3 – реометр; 4 – ванна с водой;
 5 – осушитель; 6 – адсорбер; 7, 8 – газоанализаторы ГИАМ;
 9–11 – зажимы; 12 – влагомер типа ПРТ-19 или ИВГ-1;
 13 – газовый счетчик ГСБ-400

В результате удастся получить данные об изменении в течение опыта расхода очищаемого воздуха, содержания диоксида углерода в потоке воздуха до и после адсорбера.

По этим данным строится выходная кривая, т. е. зависимость содержания CO_2 от продолжительности работы адсорбера, по которой определяются время, соответствующее содержанию CO_2 в потоке воздуха на уровне 5 млн^{-1} , и время работы адсорбера до проскокового содержания, равного $0,5 C_0$, где C_0 – содержание CO_2 на входе в адсорбер (млн^{-1}).

Далее по указанным ниже зависимостям определяются динамическая $A_{\text{дин}}$ и равновесная емкость $A_{\text{ст}}$ исследованного цеолита:

$$A_{\text{дин}} = \frac{(C_0 G_{\text{в}} T_5 \cdot 0,001)}{m_{\text{адс}}}; \quad (37)$$

$$A_{\text{ст}} = \frac{(C_0 G_{\text{в}} T_{0,5} \cdot 0,001)}{m_{\text{адс}}}, \quad (38)$$

где $G_{\text{в}}$ – расход воздуха, $\text{дм}^3/\text{мин}$; T_5 – время работы адсорбера в минутах до проскокового содержания $\text{CO}_2 = 5 \cdot 10^{-6}$; $m_{\text{адс}}$ – масса сухого адсорбента, г; $T_{0,5}$ – время работы адсорбера в минутах до проскокового содержания, равного $0,5 + C_0$.

Рассматриваемая методика предназначена для контроля адсорбционных характеристик цеолитов, полученные результаты после дополнительной их обработки могут быть использованы для расчета адсорберов блоков комплексной очистки (БКО).

Динамическая емкость цеолитов, предназначенных для очистки воздуха в блоках комплексной очистки, должна быть не менее $4,2 \text{ см}^3/\text{г}$ (при диаметре зерна 2 мм), а равновесная – не менее $5,5 \text{ см}^3/\text{г}$.

Основные характеристики цеолитов, которые следует принимать во внимание при разработках БКО, приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Свойства наиболее распространенных цеолитов,
используемых в БКО воздуха**

Способ получения	Производитель	Форма гранул, мм	Механическая прочность, %	Водостойкость, %	Динамическая емкость по CO_2 при 0,1 МПа, $\text{см}^3/\text{г}$
Цеолит NaX со связующим	UOP	Шарик 1,5–2,0	90,0	99,0	7,5
	SECA	Шарик 1,5–2,0	82,0	98,8	7,9
	ИЗСХК, Ишимбай, РФ	Экструдат, 2,0	62,0	98,0	3,3
Цеолит NaX без связующего	ЗМС «РеалСорб», Ярославль, РФ	Экструдат, 2,0	84,0	99,9	6,6

Сущность традиционной технологии получения цеолита NaX заключается в оптимальной дозировке связующей глины, способной достаточно прочно соединить кристаллы цеолита NaX в формуемой грануле. Обычная дозировка глины – 20–30% на гранулу.

Зарубежные цеолиты обладают хорошими динамическими свойствами по сорбции CO_2 за счет придания грануле формы шарика достаточно малого размера. Сферическая форма гранулы обеспечивает максимальную поверхность контакта цеолита с сорбируемыми примесями. Японские производители считают, что оптимальный размер гранул цеолита должен быть 1,2–1,7 мм. В этом случае обеспечиваются идеальные условия для адсорбции CO_2 .

Высокие физико-химические свойства гранулированного цеолита NaX без связующего являются результатом нового технологического процесса, лежащего в основе его получения. Технология, реализуемая ЗМС, осуществляется с применением оригинального оборудования и чистого химического сырья. Контроль на всех стадиях синтеза цеолита NaX осуществляется с помощью химических и рентгенофазовых анализов. Температурные параметры синтеза регистрирует система АСУ. Гранула синтетического цеолита NaX представляет собой единый сросток кристаллов, имеющий высокие механическую прочность и динамическую емкость. Для получения высокой динамической емкости по диоксиду углерода дозируется специальный порообразователь, способный организовать внутреннюю транспортную структуру доступа молекул CO_2 в объем гранулы. Этим приемом достигается высокая скорость сорбции CO_2 . Дополнительно гранулы проходят отмывку и мокрую полировку поверхности от мелких частиц, способных пылить при работе адсорбера.

Были испытаны цеолиты с размером гранул $(2,4 \pm 0,3)$ и $(2,0 \pm 0,2)$ мм. В результате испытаний выяснилось, что гранулы меньшего диаметра обладают также повышенной механической прочностью и практически не увеличивают сопротивление потоку воздуха. Динамическая емкость по CO_2 у гранул 2,0 мм была выше, чем у гранул 3,2 мм. Факт роста динамической емкости объясняется увеличением поверхности контакта у гранул 2,0 мм в 1,7 раза по сравнению с гранулой, имеющей диаметр 3,2 мм в БКО воздухоразделительных установок низкого и среднего давлений. Научно-производственный центр «РеалСорб» также рекомендует применять в БКО специальный сорбент NaX-БКО с гранулами 2,0 мм как наиболее эффективный при удалении примесей из воздуха. Показатели динамической емкости по CO_2 цеолита NaX-БКО в зависимости от размера гранул приведены в табл. 3.

**Влияние размера гранул на динамическую емкость
по CO₂ цеолита NaX-БКО**

Размер гранул по диаметру, мм	Динамическая емкость по CO ₂ по ТУ 2163-004-21742510-2004 для гранул различных размеров, см ³ /г, не менее	Динамическая емкость по CO ₂ образцов цеолита по результатам аттестации, см ³ /г
4,5	3,4	3,7
3,6	3,6	4,0
2,9	3,8	4,7
2,4	4,0	5,0
2,0	4,2	6,2

Из табл. 3 следует, что согласно результатам аттестации динамическая активность по CO₂ при атмосферном давлении у гранул цеолита NaX-БКО с диаметром 2,0 мм на 55% выше, чем у гранул диаметром 3,6 мм.

НПЦ «РеалСорб» в качестве основных критериев, по которым можно достоверно судить о качестве цеолита NaX, предлагает использовать следующие:

- динамическая емкость по CO₂ (не менее 4,2 см³/г при атмосферном давлении);
- индекс механической прочности на раздавливание при динамической нагрузке (не менее 70%, испытания проводят по ГОСТ 16188);
- влагоемкость цеолита при сушке воздуха в статических условиях при относительной влажности воздуха менее 1% (не менее 200 мг/г).

Анализ работы блоков очистки воздуха показывает, что если основные показатели качества цеолита удовлетворяют этим требованиям, то и эксплуатационные характеристики цеолита находятся на достаточно высоком уровне.

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.

Кроме цеолитов в качестве адсорбентов широко применяют и другие пористые материалы, в частности силикагели, активированный уголь, оксиды поливалентных материалов. В зависимости

от назначения они отличаются размером и формой гранул, насыпной массой, структурно-адсорбционными свойствами.

В приложении приведены характеристики разных марок силикагелей, которые применяются как адсорбенты для различных целей.

❖ Определение механической прочности гранул катализаторов и адсорбентов

Применение высоких давлений, температур и скоростей, которыми характеризуется современное развитие химии, невозможно без знания механических свойств используемых материалов, в том числе сорбентов и катализаторов. Эти материалы, как правило, являются дисперсными системами. Особенности дисперсных тел определяют иную, отличную от сплошных материалов, зависимость прочности от характера напряженного состояния.

Основные положения, отражающие специфику тонкодисперсных пористых тел, следующие:

1) прочность таких материалов зависит не столько от прочности первичных частиц, образующих тело, сколько от характера контактов между ними. С достаточным приближением прочность тела можно считать пропорциональной числу контактов в единице площади контактного сечения и средней величине прочности индивидуального контакта;

2) число контактов определяется размером первичных частиц и способом их упаковки – структурой;

3) крупные поры не только уменьшают число контактов в данном сечении, но и являются концентраторами напряжений и поэтому особенно резко понижают прочность;

4) подобно сплошным, пористые тела в зависимости от способа их получения характеризуются определенным распределением (макро- и микроскопических) внутренних напряжений; последние снижают прочность при эксплуатации;

5) важной характеристикой является прочность индивидуального контакта. Прочность индивидуальных контактов зависит от их площади и энергии кристаллической решетки.

Помимо концентрации и прочности фазовых контактов необходимо учитывать дефектность кристаллических блоков, составляющих пористое тело, главным образом плотность и распределение

дислокаций, взаимодействие их друг с другом и с точечными дефектами. Формирование фазовых контактов как быстро растущих кристаллических новообразований, связано с движением и развитием дислокаций. Концентрация их в объеме индивидуального фазового контакта определяет его прочность, а следовательно, и прочность дисперсной структуры в целом.

Условия создания напряженного состояния материала во время испытания должны по возможности соответствовать условиям, в которых будет находиться образец при эксплуатации.

Основными видами механических испытаний являются: статические испытания на растяжение, сжатие, изгиб, кручение и срез; динамические испытания на ударную вязкость и ударный разрыв; испытания на выносливость и другие. Кроме того, материалы испытывают на твердость, износ и истирание.

Испытания катализаторов фильтрующего слоя в статическом режиме. Для катализаторов фильтрующего слоя наиболее важны закономерности статического разрушения раздавливанием. Этот режим наиболее прост и в значительной мере отвечает реальным условиям разрушения катализаторов стационарного слоя.

Для испытаний в статических режимах создан прибор МП-2С. Определение разрушающего усилия на этом приборе производится посредством пружинного силоизмерителя. Однако конструкция этого устройства сложна и недостаточно универсальна.

Проще и надежнее схема экстензометра ИПГ-1 (измеритель прочности гранул). Основным принципом и в этом приборе является измерение разрушающего усилия с помощью плоской пружины. Для замера прогиба последней предусмотрена электромагнитная схема, позволяющая производить запись результатов. Прибор может работать как при ручном управлении, так и в автоматическом режиме.

Принцип действия экстензометра (рис. 7) основан на изменении индуктивности дифференциально-трансформаторной катушки 7 датчика, пропорциональном усилию, затрачиваемому на раздавливание гранулы. При измерении усилия матрица 4, жестко соединенная со стержнем 6 катушки, под давлением пуансона 2 перемещается вниз. Перемещение зависит от усилия, с которым пуансон давит на гранулу 3, и от значения реактивного момента измерительной пружины 9, действующей на сердечник катушки снизу. Вращательные движения двигателя с помощью конических

шестерен преобразуются в поступательное движение пуансона. Двигатель, шестерни и пуансон установлены на металлической штанге 5 и закрыты кожухом 1.

Для испытаний в каждом случае отбирают 10–20 образцов. Раздавливание производят при горизонтальном положении гранул (по «образующей»), когда усилие направлено перпендикулярно оси образца и раскалывание происходит в вертикальной плоскости.

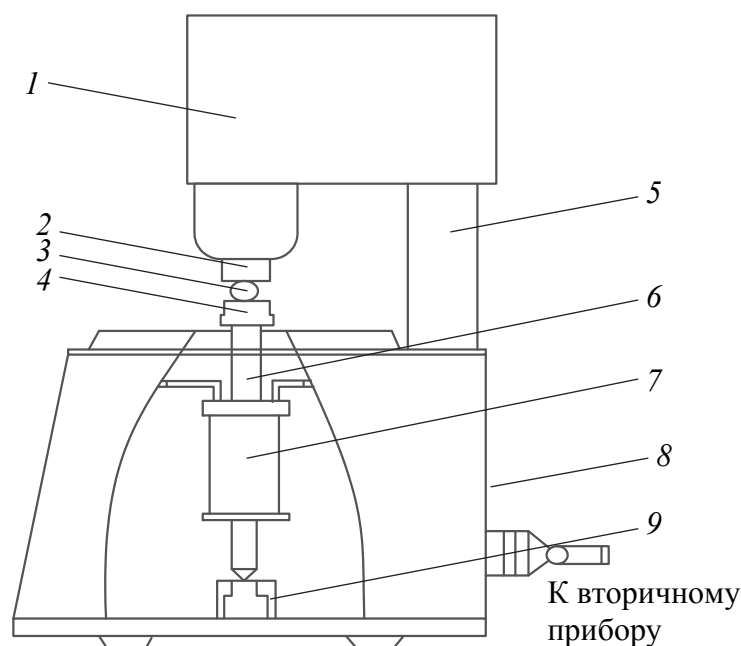


Рис. 7. Схема прибора ИПГ-1:

- 1 – кожух; 2 – пуансон; 3 – образец;
4 – матрица; 5 – штанга; 6 – стержень;
7 – дифференциально-трансформаторная катушка;
8 – корпус; 9 – пружина

Прочность P находят как отношение среднего разрушающего усилия F образцов к площади сечения гранулы, по которому происходит разлом.

Для цилиндров

$$P = \frac{F}{(DH)}; \quad (39)$$

для образцов кольцеобразной формы

$$P = \frac{F}{(D - dH)}, \quad (40)$$

где D – диаметр цилиндра или наружный диаметр кольца, см; d – внутренний диаметр кольца, см; H – высота образцов, см.

Метод истирания. Существует ряд методов определения истираемости контактных масс, из которых наиболее достоверны испытания в эрлифте и в условиях кипящего слоя в течение 50–80 ч. Установка кипящего слоя аналогична установкам проточного типа для определения активности, только газ в реактор подается снизу. Причем истирание, как правило, проводится в атмосфере воздуха и при комнатной температуре. Истираемость массы J (%) за определенный период времени рассчитывают как отношение убыли в массе катализатора $\Delta m_{\text{кат}}$ к первоначальной массе $m_{\text{нат}}$:

$$J = \frac{\Delta m_{\text{кат}} \cdot 100}{m_{\text{нат}}} \quad (41)$$

На рис. 8 представлено изменение истираемости во времени для износоустойчивого ванадиевого катализатора КС с зернами неправильной формы. Степень истираемости (после начального периода обкатки зерен, равного примерно 20–25 ч) составляет около 1% в месяц.

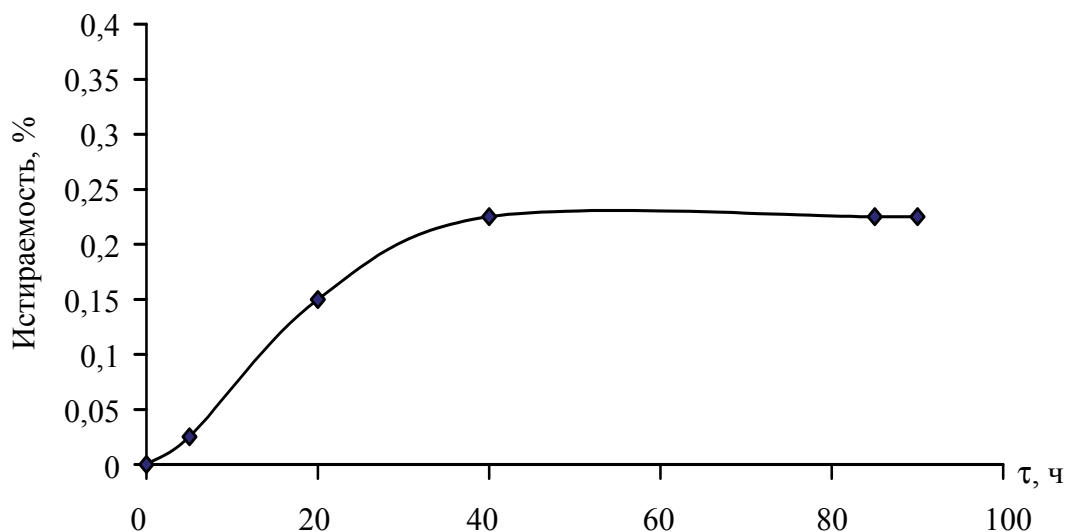


Рис. 8. Зависимость истираемости ванадиевой контактной массы КС от времени

Существует и ряд других методов, которые позволяют в более фарсированном режиме измерять истираемость контактных масс.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ, АДСОРБЕНТОВ, НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

4.1. Плотность пористых тел

Обычно твердые тела состоят из частиц, различных по форме, диаметру и плотности. Для учета этих особенностей катализаторы и адсорбенты принято характеризовать тремя показателями: насыпной, кажущейся и истинной плотностями.

Понятие насыпной плотности (ρ_n) введено для характеристики состояния слоя катализатора или адсорбента. Она определяется как общая масса частиц в объеме слоя, состоящего из объема материала катализатора, объема пор внутри частиц и свободного объема между частицами в слое:

$$\rho_n = \frac{m}{V_m}, \quad (42)$$

где m – масса частиц в пробе катализатора, г; V_m – объем пробы (слоя) материала, см^3 .

Из сказанного следует, что

$$V_m = V_{\text{п.м}} + V_{\text{п}} + V_{\text{с}}, \quad (43)$$

где $V_{\text{п.м}}$ – объем плотного материала катализатора, см^3 ; $V_{\text{п}}$ – объем пор частиц, см^3 ; $V_{\text{с}}$ – свободный объем между частицами в слое, см^3 .

В случае определения насыпной плотности большое значение имеет порозность слоя (ε) катализатора или адсорбента (отношение объема пустот между частицами к объему слоя):

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{с}}}{V_{\text{п.м}}}. \quad (44)$$

Порозность слоя и насыпная плотность связаны зависимостью

$$\varepsilon = \frac{1 - \rho_n}{\rho_k}, \quad (45)$$

где ρ_k – кажущаяся плотность материала, $\text{гм}/\text{см}^3$.

Кажущаяся плотность представляет собой отношение массы пробы материала к объему, занимаемому только самими частицами. В этом случае объем пустот между частицами в слое не учитывается:

$$\rho_k = \frac{m}{(V_{\pi} + V_{\pi.м})}. \quad (46)$$

Кажущаяся плотность в большей степени зависит от пористости частиц. Поэтому ее используют в основном для косвенной характеристики пористости катализатора или адсорбента (α), которую определяют как отношение объема пор частиц к их объему:

$$\alpha = \frac{V_{\pi}}{(V_{\pi} + V_{\pi.м})}. \quad (47)$$

Пористость катализатора и его кажущаяся плотность связаны зависимостью

$$\alpha = \frac{1 - \rho_k}{\rho_{\pi}}, \quad (48)$$

где ρ_{π} – истинная плотность, г/см³.

Истинной плотностью материала называется масса единицы объема плотного материала, не содержащего пор. Она определяется как отношение массы пробы материала к объему плотного материала без учета пустот между частицами в слое и внутри частиц:

$$\rho_{\pi} = \frac{m}{V_{\pi.м}}. \quad (49)$$

Истинную плотность применяют для характеристики материала, из которого приготовлен катализатор. Несложными преобразованиями приведенных формул можно вывести следующую зависимость между плотностями:

$$\rho_{\pi} = \rho_k (1 - \epsilon), \text{ или } \rho_{\pi} = \rho_n (1 - \epsilon)(1 - \alpha). \quad (50)$$

Видно, что для катализаторов или адсорбентов, полученных из одного и того же материала, насыпная плотность может одновременно служить характеристикой состояния слоя и пористости частиц, поэтому она находит наибольшее применение. Ее легко определить опытным путем.

На результатах определения плотностей катализаторов может существенно отразиться обычная неоднородность размеров и других свойств частиц, поэтому необходимо строго соблюдать правила отбора проб.

4.2. Выполнение и оформление лабораторных работ

При выполнении лабораторной работы студенты вначале получают задание (каждый индивидуально), суть которого сводится к исследованию нескольких образцов (2–3) катализаторов, адсорбентов или носителей каталитически активных веществ (согласно заданию).

Первым этапом работы является подготовка образцов к исследованию, которая включает сушку, измельчение, классификацию. Вторым этапом выступает определение насыпной, кажущейся, истинной плотности исследуемых образцов, а также удельного объема пор, сорбционной емкости по парам бензола и воды, согласно методикам, описанным в лабораторных работах № 1–5. На основании полученных результатов рассчитывается пористость исследуемых образцов и другие характеристики, такие как удельный объем зерна, удельный объем скелета по формулам, представленным в таблице 1 (см. на с. 19). Оформляется единый отчет о выполненных работах, который содержит:

- 1) характеристику образцов, согласно выданному заданию;
- 2) краткое изложение сведений о пористости и пористых материалах;
- 3) методологию лабораторных работ, экспериментальные данные и расчет искомых величин при определении насыпной, кажущейся, истинной плотности образцов, удельного объема пор, сорбционной емкости по парам воды и бензола;
- 4) сводную таблицу экспериментальных данных по определению физических свойств исследуемых катализаторов, адсорбентов, носителей каталитически активных веществ, расчетных данных, оформленную согласно приложению 11;
- 5) обсуждение результатов;
- 6) выводы о характере пористой структуры каждого исследуемого образца.

Обобщая и анализируя комплекс данных относительно исследуемых катализаторов, адсорбентов, носителей каталитически активных веществ студент обязан сделать вывод о характере пористой структуры каждого образца и его особенностях.

Защита отчета осуществляется после его оформления и представления преподавателю. Титульный лист отчета оформляется согласно приложению 14.

На лабораторных занятиях проводится текущий контроль знаний в виде тестовых заданий, коллоквиумов. Вопросы для текущего контроля знаний представлены в учебно-методическом пособии.

Примерное распределение часов для выполнения лабораторных работ следующее:

- работа № 1 – 2 часа;
- работа № 2 – 2 часа;
- работа № 3 – 3 часа;
- работа № 4 – 2 часа;
- работа № 5 – 3 часа;
- работа № 6 – 2 часа.

Лабораторная работа № 1



ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, АДСОРБЕНТОВ, НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы – исследование влияния формы и размеров гранул образцов на их насыпную плотность.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Насыпную плотность твердых материалов принято определять в сухом состоянии. Для этого пробы сушат в шкафу при температуре не ниже 150°C. Если влажность проб известна, то определения проводят без сушки, вводя соответствующие поправки их массы.

Помещают материал в предварительно взвешенный с точностью до 0,01 г мерный цилиндр вместимостью 100 мл с отношением высоты к внутреннему диаметру не менее 10 : 1. По мере наполнения слой уплотняют, осторожно постукивая цилиндр

о деревянную подставку или с помощью вибратора. Цилиндр заполняют до метки 100 мл, считая по верху слоя шариков. Затем цилиндр дополнительно постукивают, чтобы убедиться в хорошем уплотнении частиц, и, если нужно, досыпают катализатор. Взвешивают цилиндр с пробой на технических весах, рассчитанных на нагрузку до 500 г, и вычисляют насыпную плотность:

$$\rho_n = \frac{m}{V_m}. \quad (51)$$

Лабораторная работа № 2



ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕЙСЯ ПЛОТНОСТИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы – определение кажущейся плотности порошкообразных пористых материалов, отличающихся химическим и фазовым составом.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Наиболее распространенным способом определения кажущейся плотности порошкообразных материалов является водяной метод. Определение проводят следующим образом.

В коническую плоскодонную колбу вместимостью 100 мл, закрывающуюся пришлифованной пробкой, в которую вставлен термометр, помещают 10–25 г твердого материала, высушенного до постоянной массы при 150°C. Одновременно в колбу быстро добавляют из бюретки 4–10 мл дистиллированной воды в зависимости от навески образца и закрывают пробкой. Объем воды должен быть несколько меньше ожидаемого объема пор. Для большей точности цена деления бюретки должна быть равна 0,1 мл. Закрывают колбу и энергично встряхивают ее для равномерного увлажнения материала, затем охлаждают водой из-под крана до температуры опыта (20–25°C). Охлаждение необходимо, т. к. при смачивании возможно существенное разогревание катализатора. Затем проводят «титрование». Для этого воду для насыщения пор подают из той же бюретки вначале порциями по 0,4–0,5 мл, а к концу «титрования» – по 0,15–0,20 мл. После

каждого добавления воды содержимое энергично перемешивают, встряхивая колбу. Одновременно ее быстро наклоняют для проверки сыпучести порошка. Если материал обладает сыпучестью, то «титрование» продолжают. В случае когда при наклоне колбы катализатор легко отстает от ее дна в виде влажного слоя, это значит, что порошок «перетитрован» и опыт необходимо повторить.

Заполнение пор считается законченным и нормальным, если при наклоне и переворачивании колбы порошок свободно не сыпается, а покрывает дно колбы плотным слоем, не отстающим от дна в течение 2 с. Процесс увлажнения («титрование») проводят медленно (не менее 15 мин) для полного завершения заполнения пор катализатора.

Процесс насыщения порошкообразного катализатора водой дает возможность получить одновременно данные, которые могут быть использованы для вычисления удельного объема пор и истинной плотности катализатора. Поэтому во время анализа следует записывать количество воды, израсходованной на «титрование».

Объем материала определяют смешением его с известным количеством воды. Для этого насыщенную навеску количественно переносят из колбы для «титрования» в пустую мерную колбу вместимостью 100 мл. Чтобы порошок был более подвижным, в колбу для «титрования» доливают около 25 мл воды из бюретки. После этого объем воды в мерной колбе доводят точно до метки из той же бюретки и записывают общее количество воды, израсходованной на смешение.

Объем навески (V_n) вычисляют по уравнению

$$V_n = 100 - V_b, \quad (52)$$

где 100 – вместимость мерной колбы, мл; V_b – объем воды, взятой из бюретки, см³.

Кажущуюся плотность рассчитывают как отношение массы навески к ее объему:

$$\rho_k = \frac{m}{V_n}, \quad (53)$$

где V_n – объем навески, рассчитанный по уравнению (52), см³.



**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ
ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Цель работы – исследование влияния химического, фазового, дисперсного состава твердых материалов на их истинную плотность.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Для определения истинной плотности твердого материала обычно используют пикнометрический метод, широко распространенный в практике анализа пористых веществ. Он основан на вытеснении из пор твердого вещества ртути, воды, низших спиртов, легких углеводородов и инертных газов, в частности гелия.

Точность метода зависит главным образом от полноты насыщения пор твердого вещества жидкостью или газом. Поэтому для облегчения ее доступа в поры анализируемые вещества должны быть предварительно растерты в тонкий порошок.

Для определения истинной плотности материалов наиболее удобно применять воду, если она не приводит к растворению или набуханию частиц. При ее использовании получаются результаты, практически совпадающие с наиболее точными данными анализа с применением гелия.

Навеску 1–5 г тщательно растертого в порошок и высушенного до постоянной массы при 150°C катализатора помещают в предварительно взвешенный пикнометр вместимостью 10–50 мл. Катализатор насыпают в пикнометр через воронку с оттянутым концом, следя за тем, чтобы частицы не попадали на стенки шейки пикнометра. Пикнометр закрывают пробкой, взвешивают с точностью до 0,0002 г и вычисляют массу взятой навески.

После этого навеску образца заливают в пикнометре до метки водой и кипятят при 80–90°C в течение 20–30 мин. Во время кипения воздух удаляется из пор, которые, в свою очередь, заполняются водой. Затем пикнометр слегка встряхивают для окончательного удаления пузырьков воздуха, выдерживают его в термостате 30 мин при $(20 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ и заполняют водой до метки. Пикнометр вытирают досуха и вновь взвешивают с той же точностью. Перед засыпкой материала взвешивают пикнометр с водой.

Истинную плотность вычисляют по формуле

$$\rho_{\text{и}} = \frac{m_{\text{н}}}{m_1 + m_{\text{н}} - m_2 \rho_{\text{в}}}, \quad (54)$$

где $m_{\text{н}}$ – навеска, г; m_1 – масса пикнометра с водой, г; m_2 – масса пикнометра с навеской и водой, г; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды в условиях опыта, г/см³.

Лабораторная работа № 4



ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОР ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПОРИСТОСТИ

Определение поровой характеристики катализаторов. Поровая характеристика необходима для представления о диффузионных процессах, протекающих внутри объема частиц катализаторов. От пористости частиц, размеров и формы внутренних пор в значительной степени зависит их доступность реагирующим молекулам исходных реагентов и вывод продуктов реакции.

Цель работы – исследование влияния химического, фазового, дисперсного состава пористых материалов на удельный объем пор и пористость.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Удельным объемом пор (V_y) пористых материалов называется отношение суммарного объема пор внутри частиц ($V_{\text{п}}$) навески к ее массе ($m_{\text{н}}$):

$$V_y = \frac{V_{\text{п}}}{m_{\text{н}}}. \quad (55)$$

Удельный объем пор может быть найден двумя способами – непосредственным измерением или расчетом, если известны истинная и кажущаяся плотность материала.

Объем пор измеряют, заполняя их жидкостью, как при определении кажущейся плотности. Однако следует помнить, что при этом определяется лишь суммарный объем тех пор, которые доступны для молекул жидкости. Поэтому для пропитывания следует выбирать низкомолекулярные смачивающие жидкости, особенно при анализе узкопористых катализаторов.

Наибольшее распространение имеет водяной метод. Применяемая аппаратура и способ пропитывания частиц водой аналогичны

используемым для определения кажущейся плотности катализаторов. Разница лишь в том, что в данном случае нужно знать только массу навески и объем или массу воды, необходимой для насыщения навески. Определение проводят следующим образом.

Навеску 1–5 г высушенного до постоянной массы при 150°C пористого гранулированного катализатора или адсорбента, взвешенную с точностью 0,0002 г, пропитывают водой. После удаления избытка воды, собирающейся в местах контакта частиц, навеску переносят в предварительно взвешенный сухой стакан и вновь взвешивают с той же точностью. Если плотность воды в условиях опыта практически равна единице, то удельный объем пор (V_y) находят по уравнению

$$V_y = \frac{(m_1 - m_n)}{m_n \cdot 1}, \quad (56)$$

где m_1 – масса навески, насыщенной водой, г; m_n – масса сухой навески, г; 1 – плотность воды, г/см³.

Удельный объем пор порошкообразного материала определяют титрованием водой, как при определении кажущейся плотности.

Если для исследуемого материала известны значения истинной и кажущейся плотностей, то удельный объем пор может быть найден по уравнению

$$V_y = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_n}. \quad (57)$$

Расчет пористости твердых материалов. Пористость катализаторов как показатель их физических свойств принята для характеристики поровой структуры частицы. Она определяется из соотношения суммарного объема внутренних пор частиц навески (V_n) к объему частиц навески (V_h):

$$\alpha = \frac{V_n}{V_h}. \quad (58)$$

Абсолютное значение этого отношения выражает долю пустот в объеме частиц.

Значение пористости катализаторов находят расчетным путем. Для этого можно воспользоваться, например, результатами определения кажущейся плотности и удельного объема пор, методы определения которых описаны в предыдущих работах.

Зависимость между удельным объемом пор, кажущейся плотностью и величиной пористости легко может быть установлена исходя из приведенного выше соотношения:

$$\alpha = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{н}}} = \frac{V_{\text{у}} m_{\text{н}}}{m_{\text{н}} \rho_{\text{к}}} = V_{\text{у}} \rho_{\text{к}}. \quad (59)$$

Лабораторная работа № 5



ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПОРИСТЫХ ТЕЛ ПО ПАРАМ ВОДЫ И БЕНЗОЛА

Определение сорбционной емкости пористых тел. Адсорбцию газов и паров на твердых телах измеряют статическими и динамическими методами. В статических методах адсорбент помещают в атмосферу газа или пара и после установления равновесия измеряют равновесное давление, температуру и количество поглощаемого адсорбата. Измерение величины адсорбции производят или по привесу адсорбента (весовой метод) или по разности между введенным количеством адсорбата и количеством, оставшимся в равновесной газовой фазе (объемный метод). В динамических методах через слой адсорбента до установления равновесия пропускают смесь адсорбата с практически неадсорбирующимся газом-носителем. Предварительно путем вакуумирования и нагрева адсорбент освобождают от ранее адсорбированных веществ.

Одним из разновидностей весового метода является эксикаторный метод, применяемый в заводской практике для контроля качества гидрофильных адсорбентов и солей при их производстве. Сущность его состоит в насыщении помещенной в бюкс навески адсорбента парами адсорбата (воды, бензола), заданная концентрация которых обеспечивается насыщенными растворами, например серной кислоты. Величина адсорбции определяется по разности массы бюкса с адсорбентом после насыщения и после регенерации.

Цель работы – определение статической сорбционной емкости различных видов катализаторов, адсорбентов, носителей каталитически активных веществ.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Метод основан на определении величины полного насыщения парами адсорбата (вода, бензол) в стандартных условиях.

Берут 1,5–2,0 г порошкообразного материала, помещают в тигель и прокаливают при $T = 450\text{--}500^\circ\text{C}$ в течение 2–3 часов, после чего охлаждают в эксикаторе до $100\text{--}150^\circ\text{C}$ и помещают в пробирку, плотно закрывают резиновой пробкой и охлаждают до комнатной температуры.

Готовят растворы:

– H_2SO_4 ($64,5 \pm 0,5$) мас. %;

– смесь (50% бензола, 50% вазелинового масла).

Заполняют эксикаторы растворами до уровня 100 мм. После 200 анализов растворы заменяют.

В предварительно взвешенные бюксы берут по две навески образцов (0,1–0,3 г с точностью до четвертого знака, материал насыпают тонким слоем), помещают в эксикаторы и плотно закрывают крышкой. В эксикатор с кислотой ставят бюкс с 2–3 см³ дистиллированной воды (после испытания остается несколько капель).

Навески образцов выдерживают в эксикаторе не менее 5 часов при температуре в помещении (23 ± 4) $^\circ\text{C}$, после чего бюксы закрывают крышками и взвешивают с точностью до четвертого знака.

Статическая сорбционная емкость (см³/г) рассчитывается как

$$A = \frac{m_a}{m_n \rho}, \quad (60)$$

где m_a – масса поглощенного адсорбата (паров воды, бензола), г;
 m_n – масса навески, ρ – плотность воды (бензола), г/см³.

Лабораторная работа № 6



ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ГРАНУЛ КАТАЛИЗАТОРОВ, АДСОРБЕНТОВ, НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Структурно-механические свойства гранул, прочность, истираемость, упругость, эластичность зависят от способа гранулирования и параметров технологического режима, определяющих физико-

химическую структуру гранул, их форму и размер. Так, например, катализатор марки СВД для окисления SO_2 в SO_3 производится в виде трубки и ребристой трубки. Характеристика указанной марки ванадиевых катализаторов окисления сернистого ангидрида представлена в приложении 6. Размеры зерен данных катализаторов (для марок СВД (КД), СВНТ (КД) – низкотемпературный катализатор, СВД (КД, К) – промотированный цезием, разработан специально для работы при низких температурах) и их механическая прочность представлены в приложении 7.

Цель работы – определение механической прочности различной формы и размера гранул катализаторов, адсорбентов, носителей каталитически активных веществ в статическом режиме.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Определение разрушающего усилия осуществляется на прессе настольного типа ПРГ-1-70, предназначенном для визуального контролируемого статического испытания образцов. Пресс представляет собой гидростатический мультипликатор усилия с ручным приводом.

Принцип действия. Пресс ручной гидравлический ПРГ-1-70 представлен на рис. 9. Момент, воздействующий на рабочую рукоятку 1, передается на рабочий винт 2, который совместно с гайкой 3 преобразует вращательное движение рукоятки в перемещение нагнетательного плунжера 4, который создает давление масла в корпусе 5. Давление воздействует на силовой плунжер 6, который защищен рабочей плитой 7. Диаметр силового плунжера зависит от типа прессы. Образец устанавливается на рабочую плиту и сверху прижимается опорной плитой 8. Самоустановка опорной плиты в процессе нагружения обеспечивается шариком 9. Для изменения величины рабочего пространства служит регулировочный винт 10, установленный на траверсе 11. Траверса закреплена на колоннах 12. Развиваемое силовым плунжером усилие, пропорциональное давлению в корпусе, визуальным контролируется по показаниям измерителя силы цифрового 18 (далее ИСЦ). Допускается фиксация прессы к рабочей поверхности стола винтами через отверстия диаметром 9 мм в основании 17 или струбциной (при их отсутствии).

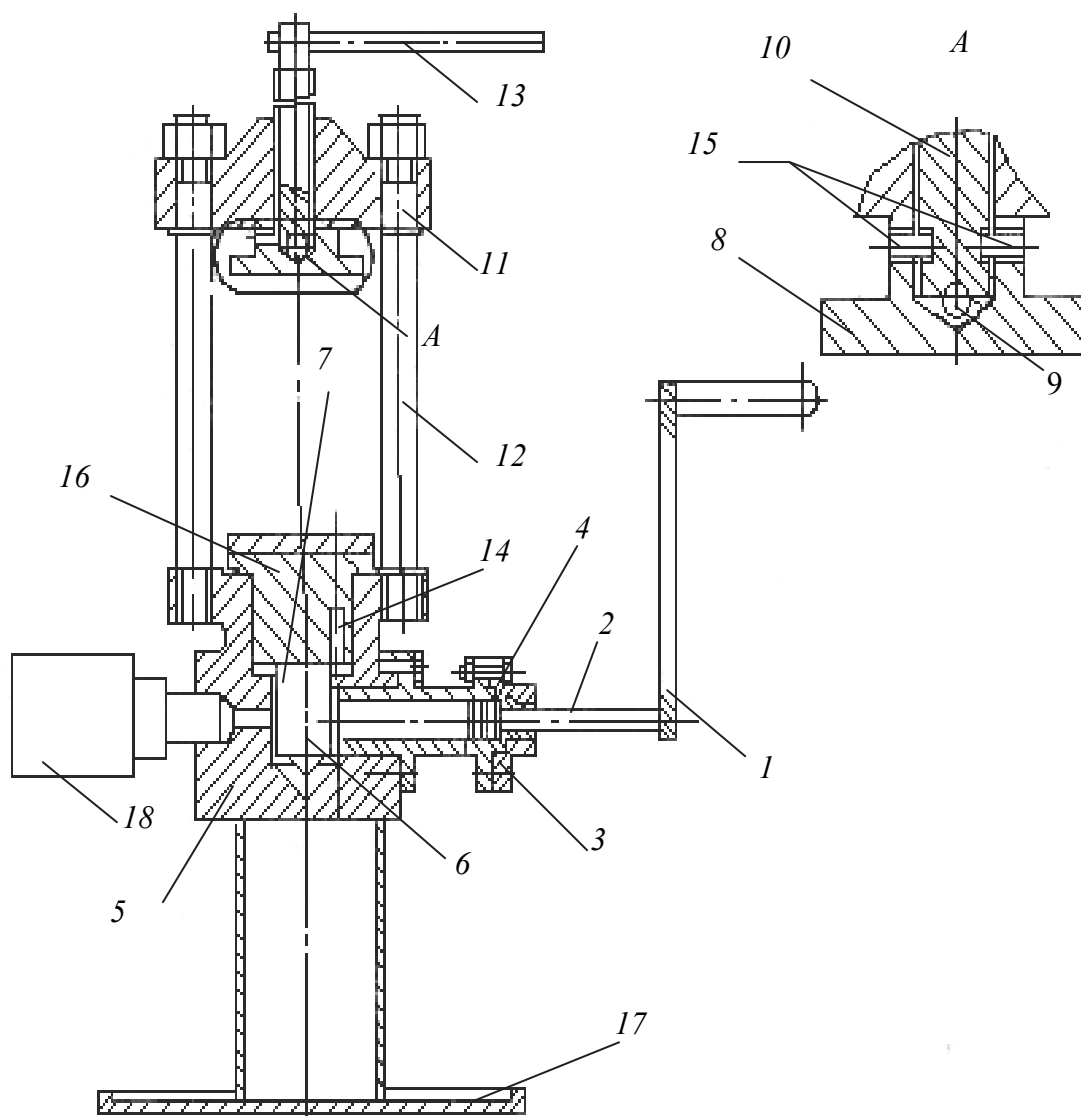


Рис. 9. Пресс гидравлический ПРГ-1-70:

1 – рабочая рукоятка; 2 – рабочий винт; 3 – гайка; 4 – нагнетательный плунжер; 5 – корпус; 6 – силовой плунжер; 7 – рабочая плита; 8 – опорная плита; 9 – шарик; 10 – регулировочный винт; 11 – траверса; 12 – колонна; 13 – регулировочная рукоятка; 14 – винт-заглушка; 15 – винт-фиксатор; 16 – силовой плунжер; 17 – основание; 18 – измеритель силы цифровой

Порядок выполнения работы. Испытание образцов осуществляется после установки рукоятки и заливки масла и выполняется в следующем порядке.

1. Включить ИСЦ 18.
2. Отвернуть регулировочный винт 10, обеспечив достаточный просвет для установки образца между рабочей 7 и опорной плитами 8.

3. Отвернуть рабочий винт 2 до упора.
4. Убедиться, что рабочая плита 7 находится в крайнем нижнем положении.
5. Установить образец в центре прижимного стола.
6. Опустить с помощью регулировочного винта 10 опорную плиту 8 до соприкосновения с образцом, вращением регулировочной рукоятки 13 по часовой стрелке.
7. Провести нагружение образца до его разрушения, равномерно вращая рабочую рукоятку 1 по часовой стрелке.
8. Отвернуть регулировочный винт 10, обеспечив достаточный просвет для съема рабочей плиты 7 с обломками образца.
9. Снять рабочую плиту 7 и удалить остатки разрушенного образца.
10. Вернуть обратно рабочую плиту 7.

ВНИМАНИЕ! После завершения серии испытаний ИСЦ следует отключить.

Для исследования механической прочности отбирают 10–15 образцов гранул и проводят определение разрушающего усилия каждой гранулы. Показания измерителя силы цифрового ИСЦ записывают в рабочую тетрадь. Среднее значение разрушающего усилия рассчитывают как отношение суммы усилия F образцов к числу измерений:

$$F_{\text{ср}} = \frac{\sum F}{n}, \quad (61)$$

где $\sum F$ – суммарное число показаний измерителя ИСЦ; n – число измерений на прессе.

Прочность находят как отношение среднего разрушающего усилия F образцов к площади сечения гранулы, по которому происходит разлом:

$$P = \frac{F_{\text{ср}}}{S}. \quad (62)$$

Указание мер безопасности.

1. Не допускается эксплуатация пресса лицами, не прошедшими инструктаж по технике безопасности на рабочем месте.
2. Перед началом работ необходимо удостовериться в отсутствии внешних повреждений корпуса и элементов изделия.

3. Перед каждой серией испытаний необходимо проверить легкость хода и отсутствие заусениц, трещин, раковин на резьбовых поверхностях рабочего 2 и регулировочного 10 винтов, а также надежность затяжки опорной плиты 8 винтами-фиксаторами 15.

4. Устанавливать пресс необходимо на горизонтальной поверхности, исключающей самопроизвольное перемещение изделия в процессе работы.

5. Разборка изделия под давлением запрещена.

6. Запрещена работа изделия с неисправным ИСЦ 18.

7. При проведении работ, связанных с разрушением хрупких объектов обработки или сжатием образцов с высокой степенью податливости, следует использовать дополнительные защитные приспособления, например очки или прозрачные экраны.

8. Следует избегать ударов по элементам изделия и его эксплуатации в условиях повышенных или долговременных вибраций.

9. Допускается транспортировка прессы удержанием за рукоятку 13, при условии отсутствия ударов прессы о твердые предметы.

5. ВОПРОСЫ ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

1. Дайте определение пористости, пористой структуры (текстуры, макроструктуры) пористых тел.
2. Почему и как пористая структура катализаторов и адсорбентов влияет на технологические показатели каталитических и адсорбционных процессов?
3. Охарактеризуйте типы пористой структуры твердых тел.
4. Существует ли зависимость между размером, объемом пор и величиной удельной поверхности пористых тел?
5. В чем суть расчета геометрии глобулярных структур?
6. Как оценить размер глобул, плотность их упаковки в структуре?
7. Охарактеризуйте внутреннюю поверхность пористого материала и метод ее определения.
8. Какая взаимосвязь между характером изотермы адсорбции и типом пористой структуры?
9. Как оценить адсорбционную способность адсорбента?
10. Как можно определить радиус пор и их распределение по размерам в пористых материалах?
11. Охарактеризуйте метод ртутной порометрии.
12. Опишите понятие оптимальная структура катализатора.
13. Какие параметры характеризуют физические свойства пористых тел
14. Какие характеристики пористых тел можно определить, используя различные типы плотности?
15. Чем отличаются насыпная, кажущаяся, истинная плотности пористых тел?
16. Поясните суть методов определения активности катализаторов.
17. Как определить размер пор пористых материалов и распределение их по размерам?
18. Чем отличаются методы определения площади поверхности пористых тел?
19. В чем сущность методов определения сорбционной емкости пористых тел?
20. Какое значение для каталитического процесса имеет прочность гранулы и как она определяется?
21. Охарактеризуйте требования к адсорбентам, используемым в промышленных установках.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

КАТАЛИЗАТОР СНМ-3А

Предназначен для синтеза метанола из водорода и оксида углерода. Применяется также для конверсии оксида углерода водяным паром. Условия эксплуатации:

Температура, °С	200–300
Давление, МПа	до 10
Срок службы, не менее	1 год

Ядами для катализатора являются соединения серы, хлора, фосфора, кремния, мышьяка. Техническая характеристика катализатора (внешний вид – цилиндрические таблетки черного цвета):

Размеры, мм:

диаметр	5–10
высота	5–10

Массовая доля, %:

CuO	$48,0 \pm 3,0$
ZnO	$27,5 \pm 2,0$
Al ₂ O ₃	$7,0 \pm 2,0$
Fe ₂ O ₃ , не более	0,1
Na ₂ O, не более	0,06
C	$1,5 \pm 0,5$
CO ₂ , не более	5,0

Насыпная плотность, кг/дм³, не более

1,6

Механическая прочность по образующей, МПа:

средняя	0,5
минимальная	0,26

Активность при 240°C, $\frac{\text{см}^3 \text{ метанола}}{\text{см}^3 \text{ кат. ч}}$:

при 5 МПа	1,8
при 10 МПа	4,0

Содержание метанола в сырце, мас. %

96,0

Коэффициент термоустойчивости – доля активности после перегрева при 370°C:

при 5 МПа	0,70
при 10 МПа	0,65

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

КАТАЛИЗАТОР ПАЛЛАДИЕВЫЙ АПК-2

Предназначен для очистки реакционных газов от оксида углерода и органических соединений в стадии окисления циклогексана в производстве капролактама, а также применяется для восстановления оксидов азота до молекулярного азота в производстве азотной кислоты. Условия эксплуатации:

Температура, °С	400–550
Давление, МПа	до 0,3
Нагрузка, ч ⁻¹	10 000–15 000
Активность, %	99,0
Фактический срок службы, не менее	2,5 года

Техническая характеристика (внешний вид – таблетки цилиндрической формы темно-коричневого цвета):

Размеры, мм:

диаметр	11,0
высота	13,0

Химический состав, %

Pd	0,9–1,0
Al ₂ O ₃	носитель

Насыпная плотность, кг/дм³

1,10–1,35

Удельная поверхность, м²/г, не менее

4,0

Механическая прочность по торцу, МПа, не менее

15,0

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

КАТАЛИЗАТОР ЦИНКХРОМОВЫЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

Условия эксплуатации:

Температура, °С	360–420
Давление, МПа	0,06
Нагрузка, ч ⁻¹	до 2,0
Степень превращения, %	до 70,0
Селективность, %	96,5–97,0
Пробег катализатора без регенерации, сут	20,0

Техническая характеристика

Состав и свойства катализатора	Значение показателей катализатора	
Внешний вид	Цилиндрическая таблетка зеленовато-желтого цвета	
Размеры, мм:		
диаметр	9,0	
высота	9,0	
Химический состав, %:	До восста-новления	После вос-становления
ZnO	55,5 ± 1,0	53,0
CrO ₃	34 ± 1	–
ZnCrO ₄	–	46,0
графит	0,7	0,9
H ₂ O	3,0	–
Насыпная плотность, кг/дм ³	2,1	1,5–1,9
Удельная поверхность, м ² /г	10,0	30,0
Пористость, %	15,0	50,0
Преобладающий радиус пор, нм	7,5	20,0
Механическая прочность по образующей, МПа	2,0	–

Активность восстановленного катализатора определяется степенью конверсии циклогексанола и выходом условного продукта в стационарных условиях: при температуре реакции 360°C, объемной скорости подачи жидкого циклогексанола 1,5 ч⁻¹ – степень превращения циклогексанола составляет 70% при селективности 0,95.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИЗАТОР МАРКИ СТК-1

Катализатор в виде таблеток размером 5×5 мм. Характеристики:

Насыпная плотность, г/см ³	1,2
Удельная поверхность, м ² /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
Химический состав, мас. %:	
Fe ₂ O ₃	85,0–93,0
Cr ₂ O ₃	6,5–10,0

Активной частью катализатора является магнетит Fe₃O₄. В первоначальный же состав массы входит α-Fe₂O₃ – кристаллический оксид железа ромбоэдрической структуры. Для превращения α-Fe₂O₃ в активный магнетит катализатор восстанавливают смесью, содержащей СО, Н₂, СО₂ и водяной пар. Восстановление обычно производят в цехах – потребителях катализатора. Процесс идет при 500°C и атмосферном давлении по следующим реакциям:



КАТАЛИЗАТОР НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ СО НТК-4

Катализатор выпускается в виде таблеток размером 5×5 мм состава, мас. %: CuO – 54 ± 3; Cr₂O₃ – 14,0 ± 1,5; ZnO – 11,0 ± 1,5; Al₂O₃ – 19,6 ± 2.

Характеристики катализатора:

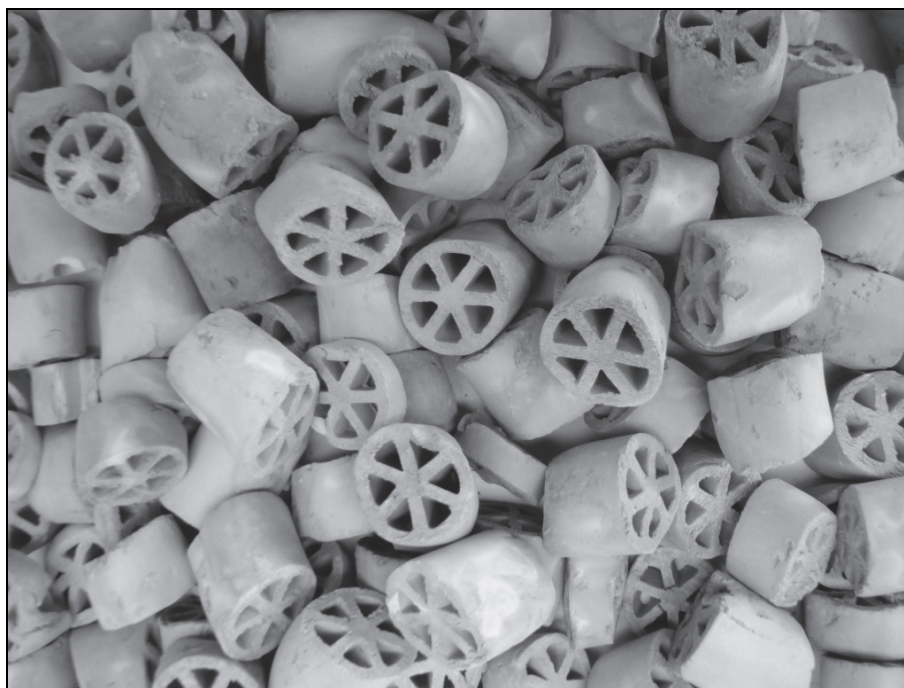
Насыпная плотность, г/см ³	1,5–1,6
Удельная поверхность, м ² /г	50–60
Пористость, %	50–60
Преобладающий радиус пор, нм	~200; ~2000
Прочность на раздавливание, МПа	35–40

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

КАТАЛИЗАТОРЫ СЕРИИ ИК-1-6М ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

ИК-1-6М – модернизированный аналог катализатора ИК-1-6, выпускавшегося ранее Воскресенским ПО «Минудобрения».

Основным компонентом катализатора является диоксид кремния, содержание которого находится на уровне 70,0–80,0 мас. %. Промотирующей добавкой является K_2O , активным веществом – V_2O_5 . Константа скорости реакции при 420°C составляет не менее $0,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$, при 485°C равна или более $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$.



Освоен выпуск марок: высокотемпературный ИК-1-6М (ВТ), низкотемпературные ИК-1-6М (НТ), ИК-1-6 (НТ), ИК-1-6М (Ц).

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

КАТАЛИЗАТОРЫ МАРКИ СВД ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

СВД(КД) – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР

Работает в широком диапазоне температур 420–630°C и выдерживает кратковременное повышение температур до 650°C; оптимален для применения во всех слоях контактного аппарата (КА).

Наиболее устойчив при работе с переменными нагрузками; выдерживает продолжительные остановки КА, не требует повышенного внимания и осторожности при эксплуатации в жестких условиях.

Температура зажигания – 420°C, для специальной марки – 390°C, каталитическая активность при температуре 485°C составляет 83,0–87,0%.

СВНТ(КД) – НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИЗАТОР, МОДИФИКАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА СВД(КД)

Наряду со свойствами марки СВД(КД) обеспечивает повышение активности при использовании в 3, 4 и 5-м слоях КА.

Предназначен специально для обеспечения высокой активности в тех случаях, когда преобладает сернистый ангидрид и температуры значительно ниже, чем в верхних слоях.

Улучшает полную конверсию при обычных загрузках, обеспечивая активность на 25% выше, чем катализатор СВД(КД), что также ведет к увеличению производительности.

Температура зажигания – 390–400°C (температура активации 370–380°C), при 420°C – 35,0–40,0%, при 485°C – 83,0–85,0%.

СВД(К-Д,К) – ПРОМОТИРОВАННЫЙ ЦЕЗИЕМ КАТАЛИЗАТОР, РАЗРАБОТАН СПЕЦИАЛЬНО ДЛЯ РАБОТЫ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Обеспечивает повышение степени конверсии при загрузке на всех слоях аппаратов, как следствие, повышение производительности систем, уменьшение выбросов диоксида серы.

Применение марки СВД(К-Д,К) гарантирует:

- более низкие температуры на входе в слой;
- уменьшение времени для запуска (начала реакции);
- улучшенные характеристики при высоких температурах;
- устойчивость к низкотемпературной дезактивации.

Температура зажигания СВД(К-Д,К) – 360°C (температура активации 330°C), каталитическая активность при 420°C не менее 50%, при 485°C не менее 85%.

Загружается во все слои контактных аппаратов, наиболее эффективно применение в 3, 4 и 5-м слоях КА при одинарном и двойном контактировании.

В верхней части 1-го слоя – при необходимости максимально низкой температуры газа на входе в аппарат, в верхней части 2-го слоя – при подаче «холодного» газа.

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Влияние типа гранул ванадиевого катализатора различных марок на их механическую прочность

Форма гранулы	Цилин- дрическая гранула	Трубка	Ребристая гранула	Ребристая трубка	Сотовая гранула
Диаметр наруж- ный, мм	5,0 ± 0,5 6,5 ± 0,5	8,0 ± 1,0 10,0 ± 1,0 20,0 ± 0 30,0 ± 3,0	5,0 ± 0,5 8,0 ± 1,0 10,0 ± 1,0	8,0 ± 1,0 10,0 ± 1,0 13,0 ± 1,5 20,0 ± 2,0 30,0 ± 3,0	15,0 ± 1,5 20,0 ± 2,0 30,0 ± 3,0
Толщина стенки соответственно наружному диа- метру, мм	—	2,0 ± 0,5 2,5 ± 0,5 6,5 ± 1,0 8,0 ± 2,0	—	—	2,5 ± 1,5 3,0 ± 1,0 4,0 ± 1,0
Механическая прочность (раз- рушающее уси- лие при раздав- ливании по об- разующей), МПа	Не менее 1,2	0,8 0,8 0,35 0,3	Не менее 1,0	0,8 0,8 0,6 0,4 0,3	1,0 0,8 0,75

Цилиндрическая гранула – универсальная форма зерна катализатора, имеет увеличенное отношение поверхности к объему зерна.

Обеспечивает эффективное распределение газа на всех слоях контактного аппарата.

Обладает высокой механической прочностью, менее подвержена истиранию и дроблению, что приводит к увеличению срока службы и снижению потерь при просеивании.

Размеры гранул позволяют регулировать перепад давления в слое катализатора.

Ребристая гранула предназначена для тех случаев, когда в первом слое требуется снизить гидравлическое сопротивление, но скорость газа слишком мала. Применение ребристой гранулы в такой ситуации становится предпочтительнее.

Ребристая гранула подобно цилиндрической позволяет равномерно распределять газ в слое, но гидравлическое сопротивление снижается на 30%.

Катализатор в форме ребристой гранулы разработан для 1-го и 2-го слоев, обеспечивает высокую активность и достаточную механическую прочность. Понижение гидравлического сопротивления слоя катализатора – это ключевой фактор ребристой гранулы, который позволяет производителям серной кислоты эффективно и выгодно увеличивать производительность.

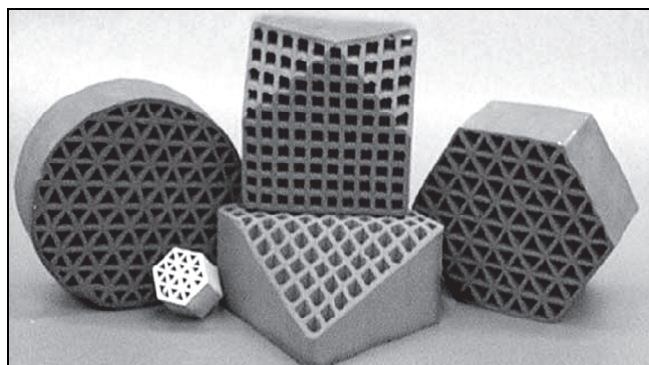
Трубка – обеспечивает большую площадь прохода газа, снижает, по сравнению с гранулой, перепад давления в слое; равномерно распределяет газ по высоте слоя, что позволяет снизить гидравлическое сопротивление в слое, периодичность пересева катализатора. Применяется на всех слоях катализатора.

Ребристая трубка – разработана для 1-го и 2-го слоев, но может эффективно применяться во всех слоях катализатора, обеспечивает высокую активность и достаточную механическую прочность. Дает возможность максимально снизить гидравлическое сопротивление за счет увеличения порозности слоя.

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

НЕПЛАТИНОВЫЕ БЛОЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕРИИ ИК-42 В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

ИК-42 – оксидные катализаторы сотовой структуры, не содержащие в своем составе драгоценные металлы.



Характеристика катализатора (внешний вид – блоки квадратного сечения, пронизанные однонаправленными каналами):

Химический состав, мас. %:

Fe_2O_3 80

Al_2O_3 15

Размеры, мм 75×50 (толщина стенки 1,6–2,0)

Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ 5–10

Механическая прочность при
раздавливании, Н 4000

Эксплуатационные показатели давление – 1,0–0,8 МПа
 температура – 880–920°C

Использование в реакторах окисления аммиака каталитической системы, включающей платиноидные сетки, оксидные катализаторы серии ИК-42 и сетки для улавливания платины, позволяет без снижения выхода оксида азота (II) уменьшить удельный расход платиноидов на 25–40 мас. % и сократить безвозвратные потери платиноидов на 15–25 мас. % по сравнению с традиционной каталитической системой из платиноидных сеток. Катализатор работает в 32 агрегатах серии УКЛ-7 (давление в реакторе 0,73 МПа).

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

УГЛЕРОДНЫЙ СОРБЕНТ ТЕХНОСОРБ-1

Углеродный сорбент ТЕХНОСОРБ-1 является синтетическим высокопористым углеродным сорбентом. Процесс получения сорбента основан на технологии матричного синтеза, не имеющей зарубежных аналогов. Исходным сырьем для получения ТЕХНОСОРБ-1 служит наноразмерный углерод и углеводородные газы. ТЕХНОСОРБ-1 имеет специфичную мезопористую структуру, параметры которой могут варьироваться в широком диапазоне в зависимости от областей применения.

Физико-химические характеристики (материал представляет собой сферические гранулы черного цвета):

Сферический размер гранул, мм	0,5–3,0
Удельная поверхность, м ² /г	400–500
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,6–1,0
Насыпная плотность, г/см ³	400–600
Механическая прочность на раздавливание, кг/см ² , не менее	70
Зольность, %, не более	1,0

❖ Область применения

Особенности свойств углеродного сорбента ТЕХНОСОРБ-1 позволяют использовать его в процессах подготовки воды хозяйственно-питьевого и промышленного назначения, очистки сточных вод с целью удаления органических и минеральных примесей, а также в ряде отраслей промышленности для очистки промышленных растворов в процессах гидрометаллургии.

Широко применяется сорбент в системах финишной очистки питьевой воды для удаления хлора и органических соединений.

ТЕХНОСОРБ-1 может эффективно использоваться при очистке вод АЭС от гидразингидрата. Модифицированный ТЕХНОСОРБ-1 успешно применяется в процессе очистки промышленных газов от паров ртути.

❖ Преимущества

Углеродный сорбент ТЕХНОСОРБ-1 отличается высокой механической прочностью и химической чистотой. Материал не пирофорен и более устойчив к возгоранию по сравнению с активными углями.

Широкий спектр специфических свойств данного углеродного сорбента позволяет осуществлять его многократную парогазовую регенерацию непосредственно в сорбционных фильтрах, что, в свою очередь, существенно увеличивает срок его службы и сокращает эксплуатационные затраты в сравнении с традиционно используемыми активными углями.

Кроме всех достоинств, перечисленных выше, следует также отметить высокую механическую прочность сферических гранул на раздавливание, а также наличие развитой удельной поверхности, достигающей 500 м²/г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

СЕЛЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ-ОСУШИТЕЛЬ ШИРОКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Сорбент-осушитель относится к материалам типа «соль в пористой матрице» и представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из пористой матрицы и введенного в ее поры гигроскопического вещества.



Физико-химические характеристики:

Размер гранул:

диаметр, мм $2,8 \pm 0,5$

длина, мм $9,0 \pm 0,5$

Насыпная плотность, г/см³, не менее 0,6

Коэффициент прочности, кг/мм, не менее 1,2

Динамическая влагоемкость, г/г:

при осушке газов, не менее 0,25

при осушке жидких сред, не менее 0,15

❖ Область применения

Осушитель предназначен для глубокой осушки газовых и жидких сред в различных отраслях промышленности: газовой, металлургической, нефтеперерабатывающей, химической, пищевой. Способен селективно поглощать влагу из высокореакционноспособных и коррозионно-активных сред, содержащих Cl_2 , HCl , CO_2 , H_2S . Благодаря низкой каталитической активности может быть использован в процессах глубокой осушки мономеров и легкополимеризующихся углеводородов. Материал может использоваться на всех типах установок осушки с неподвижным слоем сорбента как с термической, так и с безнагревной регенерацией.

❖ Преимущества

Применение сорбента позволяет увеличить эффективность промышленных процессов осушки за счет:

- повышенной сорбционной емкости (в 1,5 и более раз);
- снижения энергозатрат на регенерацию сорбента (на 20–30%);
- каталитической инертности и химической стойкости, повышенных механических свойств;
- увеличения срока службы (не менее 5 лет).

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

АЭРОГЕЛЬ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Нанопористый материал на основе аморфного диоксида кремния обладает большой удельной поверхностью, высокой прозрачностью и низкой плотностью.

Технические характеристики:

Размер блоков, мм	200×00×50
Диаметр сферических гранул, мм	3–5
Насыпная плотность, г/см ³	0,03–0,30
Пористость, %	80–99
Объем пор, см ² /г	4–14
Удельная поверхность, м ² /г	400–900

Оптические характеристики:

Показатели преломления	1,006–1,060
Длина рассеяния света (400 нм), мм	40–60
Длина поглощения света (400 нм), мм	более 4000

Аэрогель производят в виде блоков и сферических гранул. На основе блоков изготовлен ряд аэрогелевых черенковских детекторов.

❖ Область применения

Звукопоглощающие и теплоизоляционные материалы.

Детекторы для регистрации заряженных частиц высоких энергий.

Диэлектрики и изоляционные материалы.

В производстве катализаторов, адсорбентов, газовых фильтров и др.

Среди твердых тел аэрогели отличаются самыми низкими теплопроводностью (0,02 Вт/м · К), скоростью распространения звука (100 м/с) и диэлектрической проницаемостью.

В Институте катализа СО РАН разработана технология, позволяющая синтезировать как самые прозрачные моноблоки аэрогеля диоксида кремния больших размеров, так и многослойные блоки, состоящие из слоев различной толщины с заданными показателями преломления.

Характеристика силикагелевых адсорбентов

Серия адсорбентов	Наименование адсорбентов	Размер частиц, мм	Насыпная масса, г/см ³	Структура		
				Удельный объем пор v , см ³ /г	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Средний радиус пор A
1. Сферические силикагели для осушки газов и жидкостей, хроматографии и катализа	КСК № 1	1,5–6,0	0,37–0,42	Не менее 1,05	Не выше 300	75–120
	КСК № 2	1,5–6,0	0,38–0,45	1,050–1,25	300–350	60–75
	КСС № 3	1,5–6,0	0,5–0,55	0,76–0,85	500–600	26–35
	КСС № 4	1,5–6,0	0,56–0,65	0,61–0,75	550–850	14–26
	КСМ № 5	1,5–6,0	0,65–0,75	0,48–0,60	580–680	16–20
	КСМ № 6	1,5–6,0	0,80–0,90	0,25–0,38	580–700	8–12
2. Мелкосферические силикагели для хроматографии	С-3	0,1–1,0	0,45–0,52	0,9–1,05	350–500	35–60
	С-4	0,1–1,0	Не ниже 0,75	0,28–0,45	450–600	10–18
3. Мелкосферические силикохромовые адсорбенты для очистки и разделения газообразных смесей	СХ-1	0,1–1,0	0,25–0,35	Не менее 1,2	35	500–1000
	СХ-2	0,1–1,0	0,25–0,35	Не менее 1,4	60	400–800
	СХ-3	0,1–1,0	0,25–0,35	Не менее 1,5	90	250–400
	СХ-4	0,15–0,5	0,28–0,30	Не менее 1,8	102	364–370
	СХ-5	0,15–0,5	0,28–0,30	Не менее 1,6	76	426–450

ПРИЛОЖЕНИЕ 13

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра технологии неорганических веществ
и общей химической технологии

О Т Ч Е Т

о лабораторных работах:

1. _____
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____

студента _____ группы _____
« » _____ 20 ____ г.

Задание: _____

Отчет должен содержать:

- 1) краткое изложение методики выполненных работ;
- 2) сводную таблицу экспериментальных и расчетных данных;
- 3) обсуждение полученных результатов и выводы.

ПРИЛОЖЕНИЕ 14

Сводная таблица экспериментальных результатов, полученных при выполнении лабораторных работ № 1–5, и расчетных величин на их основе

Номер образца	Характеристика образца (внешний вид, состав, применение)	Экспериментальные данные					Расчетные данные		
		Насыпная плотность $\rho_{\text{н}}, \text{г/см}^3$	Истинная плотность $\rho_{\text{и}}, \text{г/см}^3$	Кажущаяся плотность $\rho_{\text{к}}, \text{г/см}^3$	$V_{\text{уд}}, \text{см}^3/\text{г}$	Сорбционная емкость по парам воды	Пористость $\varepsilon, \%$	Удельный объем зерна, $\text{см}^3/\text{г}$	Удельный объем скелета, $\text{см}^3/\text{г}$
						бензола			

ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ещенко, Л. С. Катализаторы и адсорбенты: учеб. пособие / Л. С. Ещенко. – Минск: БГТУ, 2009. – 212 с.
2. Технология катализаторов / под ред. И. П. Мухленова. – Л.: Химия, 1989. – 271 с.
3. Галимов, Ж. Ф. Методы анализа катализаторов нефтепереработки / Ж. Ф. Галимов, Г. Г. Дубинина, Р. М. Масагутов. – М.: Химия, 1973. – 192 с.
4. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М.: Химия, 1989. – 592 с.
5. Комаров, В. С. Структура и пористость адсорбентов и катализаторов / В. С. Комаров. – Минск: Наука и техника, 1988. – 288 с.
6. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями / Ю. А. Шумяцкий., Ю. И. Афанасьев. – М.: Высшая школа, 1998. – 78 с.
7. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 265 с.

Учебное издание

Ещенко Людмила Семеновна

ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Ю. А. Юрчик*

Компьютерная верстка *В. В. Терахович*

Корректор *Ю. А. Юрчик*

Подписано в печать 18.12.2015. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 4,5. Уч.-изд. л. 4,6.
Тираж 75 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
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.