

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Kon', written over a horizontal line.

**Руководитель ОПОП ВО
профессор Н.К. Кондрашева**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ**

Уровень высшего образования:	Подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки:	18.06.01 Химическая технология
Направленность (профиль):	Технология неорганических веществ
Форма обучения:	очная
Нормативный срок обучения:	4 года
Составитель:	д.т.н., профессор Н.К. Кондрашева, д.т.н., профессор А.И. Алексеев

Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Химия и технология катализаторов и сорбентов» и предназначены для проведения практических занятий у обучающихся по направлению 18.06.01 «Химическая технология».

Цели методических указаний – закрепление теоретических основ курса и формирование у обучающихся навыков научно-исследовательской деятельности.

В методических указаниях приведены теоретические сведения и практические указания, необходимые для выполнения практических работ. Основная и дополнительная литература, рекомендованная для изучения дисциплины, представлена в рабочей программе по дисциплине.

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ»

1. Насыпная плотность и размер гранул носителя катализатора

Цель работы: определить насыпную плотность и размер гранул носителя катализатора

Теоретические сведения

Активный оксид алюминия, используемый в качестве носителей катализаторов, катализаторов и осушителей в различных процессах химических и нефтехимических производств должен быть изготовлен в соответствии с требованиями ГОСТ 8136-85.

Активный оксид алюминия в зависимости от области применения изготавливается трех марок АОА-1, АОА-2 и АОА-3. Марки АОА-1 и АОА-2 применяют в качестве носителя катализаторов, катализатора и осушителя, марка АОА-3 – в качестве сырья для производства смешанных катализаторов. В таблице 1 указаны основные требования к качеству данных марок.

Таблица 1 – Показатели качества оксида алюминия

№ п/п	Наименование показателя	Норма для марки		
		АОА-1	АОА-2	АОА-3
1	Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы белого цвета, допускается кремовый оттенок		
2	Размер гранул диаметр ширина, не более	4,0-6,0 18,0	4,0-6,0 18,0	4,0-6,0 Не нормируется
3	Насыпная плотность, г/дм ³	450-550	450-550	Не более 650
4	Прочность при истирании, %, не менее	65,0	73,0	50,0
5	Удельная поверхность, м ² /г	Не менее 200	180-300	Не менее 200
6	Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	5,0	5,0	5,0
7	Массовая доля железа	0,05	0,05	0,05
8	Массовая доля натрия, %	0,03	0,03	0,03
9	Массовая доля пыли и мелочи до 2,0 мм, %, не более	0,5	73,0	1,0

Экспериментальная часть

Приборы: штангенциркуль по ГОСТ 166, весы общего назначения 3-го класса точности с пределами взвешивания от 50 до 200 г; цилиндр мерный 1-100 по ГОСТ 1770; шкаф сушильный любого типа, эксикатор по ГОСТ 25336

Ход работы

1. Определение размера гранул.

Из средней пробы отбирают 20 гранул, измеряют диаметр каждой гранулы штангенциркулем. Размеры каждой гранулы должны быть в пределах, указанных в технических требованиях.

2. Определение удельной поверхности.

2.1. 100,00 г измельченного до 4-6 мм активного оксида алюминия (с помощью кусачек) высушивают в сушильном шкафу при температуре 100-120 оС в течении 2 часов и охлаждают в эксикаторе.

2.2. Охлажденный активный оксид алюминия помещают в предварительно взвешенный мерный цилиндр, уплотняют постукиванием о деревянную доску.

2.3. Цилиндр наполняют до метки, уплотняют содержимое до тех пор, пока объем активного оксида алюминия не будет постоянным и не достигнет 100 мл, после этого цилиндр с активным оксидом алюминия взвешивают.

2.4. Насыпную плотность $X_{1в}$ г/дм³ вычисляют по формуле (1):

$$X_1 = \frac{(m - m_1) \cdot 1000}{V}, \quad (1)$$

где m – масса цилиндра с активным оксидом алюминия, г; m_1 – масса пустого цилиндра, г; V – объем активного оксида алюминия, см³.

Контрольные вопросы

1. Марки активного оксида алюминия для приготовления смешанного катализатора;

2. Требования к качеству к активному оксиду алюминия как катализатора;

3. Требования к качеству активного монооксида алюминия как осушителя;

4. Отечественные производители активного оксида алюминия;
5. Способы производства активного оксида алюминия.

2. Определение удельной поверхности катализаторов

Цель работы: Изучение методов определения поверхности катализаторов

Теоретические сведения

Перечень физических свойств, необходимых для получения высоких эксплуатационных характеристик, включает следующие показатели: механическая прочность, термостойкость, теплопроводность, поверхностные и структурные свойства, размер и форма гранул.

Катализаторы обычно относят к телам с пористой структурой. Общая поверхность таких тел $F_{об}$ складывается из величины внешней поверхности тела $F_{вн}$ и его внутренней поверхности $F_{внут}$, создаваемой порами:

$$F_{об} = F_{вн} + F_{внут}, \quad (2)$$

В практике гетерогенного катализа обычно пользуются понятием не общей, а удельной поверхности. Этот показатель характеризуется величиной поверхности единицы объёма (массы) катализатора m^2/g соответственно. При расчёте удельной поверхности пользуются насыпным объёмом, который включает объём, занимаемый частицами катализатора, и свободное пространство между ними. Там, где сложно определить объём катализатора, например в кипящем слое, используют массу катализатора (m^2/g).

Методы определения поверхности делятся на три основные группы: объёмные, весовые и динамические. Первые два метода являются статическими. Объёмный метод основан на регистрации изменения объёма и давления газа в замкнутой системе при проведении процесса адсорбции.

В весовом методе определяется привес адсорбента после адсорбции газа. При этом чаще всего используют весы Мак-Бена, представляющие собой высокочувствительную кварцевую или молибденовую пружину, к которой подвешивается исследуемый образец. Динамические методы основаны на регистрации изменения теплопроводности потока газа, проходящего над

сорбентом, вследствие изменения состава газа, вызванного адсорбцией или десорбцией.

Динамические методы основаны на регистрации изменения теплопроводности потока газа, проходящего над сорбентом, вследствие изменения состава газа, вызванного адсорбцией или десорбцией.

Адсорбция растворённых веществ твёрдыми адсорбентами подчиняется общему правилу: чем лучше данный растворитель смачивает поверхность адсорбента, тем меньше адсорбция молекул растворённого вещества из этого растворителя на данной поверхности, и наоборот, если растворитель плохо смачивает твёрдую поверхность, адсорбция молекул растворённого вещества на ней будет велика.

Приборы: конические колбы на 250 см³ (6 шт.), конические колбы на 100 см³ (8 шт.), мерный цилиндр на 100 см³, пипетки на 10 см³, бюретки на 25 см³ (3 шт.), весы технические.

Реактивы: активированный уголь, 0,4 н. раствор уксусной кислоты, 0,4 н. раствор КОН, раствор фенолфталеина.

Ход работы

1. Готовят шесть растворов по 100 см³ различной концентрации смешением указанных в таблице 2 объёмов 0,4 н. раствора уксусной кислоты и дистиллированной воды.
2. Каждый раствор делят на две равные части по 50 см³. Первые части используют для определения концентрации растворов до адсорбции.

Таблица 2 – Соотношение воды и кислоты в рабочих растворах

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Кислота, см ³	100	80	65	50	30	10
Вода, см ³	0	20	35	50	70	90

3. Во вторые части растворов вводят по 1 г пористого носителя в каждый раствор и выдерживают при периодическом встряхивании в течение 1 часа. Затем через бумажные складчатые фильтры растворы отфильтровывают и определяют концентрации растворов после адсорбции. Концентрации растворов до (C₀) и после (C) адсорбции определяют титрованием 0,4 н. раствором КОН в

присутствии фенолфталеина. Концентрацию кислоты C_k (кмоль/м³) рассчитывают по уравнению (3):

$$C_k = \frac{C_{щ} \cdot V_{щ}}{V_k}, \quad (3)$$

где $C_{щ}$ – концентрация раствора щёлочи, кмоль/м³; $V_{щ}$ – объём щёлочи, пошедший на титрование, м³; V_k – объём кислоты, взятой для титрования, м³.

В таблицу 3 вносят экспериментальные и расчётные данные. Количество кислоты, адсорбированной на носителе, вычисляют по формуле (4):

$$A = \frac{x}{m} = \frac{(C_o - C) \cdot V}{m}, \quad (4)$$

где C_o , C – концентрация кислоты до и после адсорбции, кмоль/м³; V – объём раствора, из которого осуществляется адсорбция, м³; m – масса носителя, кг.

4. Определяют отношение концентрации раствора кислоты после адсорбции к величине адсорбции C/A и строят график в координатах $C/A = f(C)$.

Таблица 3 – Экспериментальные и расчетные данные по адсорбции уксусной кислоты на носителе

Номер колбы	До адсорбции		После адсорбции		А, кмоль/кг	C/A	F _{уд} , м ² /г
	V _щ , м ³	C _о , кмоль/м ³	V _щ , м ³	C _о , кмоль/м ³			

5. Из графика находят предельное значение адсорбции A_m как котангенс угла наклона прямой к оси абсцисс. Котангенс угла вычисляют как отношение катетов треугольника с учётом масштаба осей координат ($\text{ctg} = x/y$). По величине удельной адсорбции определяют удельную поверхность носителя по уравнению (5):

$$F_{уд} = A_m \cdot S_o \cdot Na, \quad (5)$$

где $Na = 6,02 \cdot 10^{26}$ молекул/кмоль; S_o – площадь поперечного сечения молекулы, м².

Контрольные вопросы

1. Какими принципами выбора катализатора следует руководствоваться при разработке технологии реакции?
2. Какую роль в катализе играют структурные характеристики поверхности катализатора? Какие функциональные связи можно предположить между этими характеристиками и сорбирующей на поверхности молекулой реагента?
3. Что понимают под удельной поверхностью катализатора?
4. Дайте определение понятиям «адсорбция», «хемосорбция».
5. Какие методы определения удельной поверхности катализаторов существуют?

2. Определение общей удельной поверхности по адсорбции красителем

Цель работы: выполнить быструю сравнительную характеристику удельной поверхности сорбентов методом определения общей удельной поверхности пористых тел по адсорбции красителей из растворов.

Теоретические сведения

Метод определения общей удельной поверхности пористых тел по адсорбции красителей относится к методам адсорбции из растворов и используется для быстрых сравнительных характеристик удельной поверхности сорбентов. В основе метода также лежит представление об образовании плотного мономолекулярного слоя ориентированных молекул, что позволяет определить удельную поверхность через величину, соответствующую «емкости» мономолекулярного слоя разных красителей. Так для метиленового голубого предельная величина адсорбции при образовании мономолекулярного слоя составляет 1 мг метиленовой сини на 1 м² поверхности. Сущность метода состоит в определении концентрации раствора метиленовой сини до и после адсорбции фотоколориметрическим методом.

Приборы: мерные колбы на 500 см³ (6 шт.) и на 1000 см³, конические колбы на 250 см³ (6 шт.), кюветы с расстоянием 5 мм между рабочими гранями.

Реактивы: метиленовая синь, хромовая смесь.

Ход работы

1. Готовят ряд растворов метиленовой сини заданной концентрации и определяют оптическую плотность этих растворов.

2. Сначала готовят раствор №1, для чего точно отвешивают 1 г метиленовой сини и растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1000 см³. Колбу тщательно взбалтывают 5 минут и оставляют на сутки. Из раствора №1 готовят рабочие растворы для определения оптической плотности. Для этого из колбы с раствором №1 пипеткой отбирают различные количества растворов, помещают в колбы на 500 см³ (табл. 4). Предварительно раствор №1 взбалтывают.

Таблица 4 – Растворы для построения калибровочной кривой

Номер колбы	Концентрация, г/л	Объем раствора № 1, см ³
2	0,006	3,0
3	0,005	2,5
4	0,004	2,0
5	0,003	1,5
6	0,002	1,0
7	0,001	0,5

3. Растворы взбалтывают пять минут. Растворы взбалтывают пять минут. Для построения калибровочной кривой берётся средняя оптическая плотность из 3-5 параллельных определений.

4. По полученным данным строят калибровочную кривую, откладывают по оси абсцисс концентрацию рабочих растворов, по оси ординат – оптическую плотность.

5. После построения калибровочной кривой определяют концентрации раствора метиленовой сини до и после адсорбции в исследуемых растворах. В две конические колбы на 250 см³ помещают по 1 г активированного угля и по 100 см³ 0,1%-го раствора метиленовой сини и оставляют на 30 минут, непрерывно перемешивая. Затем колбы оставляют на 1 час для отстаивания, после чего из отделённого от угля верхнего слоя берут пипеткой 1,5 см³ и переносят в мерные колбы на 250 см³, доливают до метки водой и встряхивают 5 минут. Концентрацию полученного раствора определяют на спектрофотометре. Измерение оптической плотности проводят на

фотоколориметре при красном свете в кюветах с расстоянием 5 мм между рабочими гранями.

6. По полученной средней оптической плотности раствора находят по калибровочной кривой его концентрацию. Затем рассчитывают адсорбционную способность активированного угля, численно равную его удельной поверхности, м²/г:

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (6)$$

где C_0 – начальная концентрация метиленовой сини, г/см³; C – равновесная (конечная) концентрация метиленовой сини, г/см³; V – объём раствора метиленовой сини, взятого для адсорбции; m – навеска угля, г.

Контрольные вопросы

1. Опишите алгоритм определения удельной поверхности пористого носителя по адсорбции органической кислоты из раствора.

2. Опишите алгоритм определения общей удельной поверхности по адсорбции красителей.

3. Как влияет неоднородность поверхности на активность катализатора? Приведите примеры.

4. Что такое пористость катализатора? Как влияет пористая структура катализатора на производительность единицы объема катализатора?

5. Определите высоту слоя катализатора в реакторе окисления SO₂ в SO₃ по следующим данным: расход газа равен 16500 м³/ч, площадь сечения реактора 9,2 м, время контакта реакционного газа с катализатором 0,12 с, коэффициент запаса 1,3.

4.Определение массовой доли железа в активном оксиде алюминия

Цель работы: методом, основанном на фотометрическом измерении интенсивности желтой окраски комплекса, образующегося при взаимодействии железа (III) с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде, определить содержание железа в активном оксиде алюминия.

Приборы: весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104, плитка электрическая мощностью 800 Вт; спектрофотометр; бюретка по ГОСТ 1770;

колбы по ГОСТ 1770; стакан В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336; стекло часовое.

Реактивы: аммиак водный по ГОСТ 3760; вода дистиллированная по ГОСТ 6709; серная кислота (0,01 моль/л и 1:2); кислота сульфосалициловая по ГОСТ 4478 (20%); стандартный раствор железа (III) (1 мг/см³) – раствор А.

Ход работы

1. Построение градуировочного графика.

1.1 Для построения градуировочного графика соответствующим разбавлением раствора А серной кислотой концентрации 0,01 моль/дм³ готовят раствор Б массовой концентрации 0,02 мг/см³ железа (III).

1.2 В ряд мерных колб вместимостью 50 см³ вводят из микробюретки 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 см³ стандартного раствора Б. В каждую колбу добавляют 5 см³ сульфосалициловой кислоты, 5 см³ водного аммиака, доливают до метки водой и перемешивают. Через 30 минут измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 410 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

1.3 Раствор сравнения содержит все реактивы, кроме стандартного раствора железа. По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от массы железа в миллиграммах.

2 Проведение анализа.

2.1 Около 2,0000 тонко измельченного активного оксида алюминия помещают в стакан, смачивают водой, добавляют 20 см³ раствора серной кислоты (1:2) и растворяют образец при слабом кипении. Стакан снимают с плитки, осторожно добавляют 20 см³ воды, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают до комнатной температуры, доливают до метки водой и перемешивают.

2.2 5 см³ раствора, приготовленного как указано в пункте 2.1, помещают в колбу вместимостью 50 см³, добавляют 5 см³ раствора сульфосалициловой кислоты, 5 см³ водного аммиака, доливают до метки водой и перемешивают.

2.3 Измеряют оптическую плотность в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика. По градуировочному графику находят

массу железа.

2.4 Массовую долю железа (X_4), %, вычисляют по формуле (7).

$$X_4 = \frac{m \cdot 100 \cdot 100}{m_1 \cdot 5 \cdot 1000}, \quad (7)$$

где m – масса железа, найденная по градуировочному графику, мг; m_1 – масса навески пробы, г.

2.5 За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не должно превышать 0,005%.

Контрольные вопросы

1. Влияние примесей в оксиде алюминия на его каталитические свойства;
2. Влияние примесей в оксиде алюминия на его сорбционные свойства;
3. Способы снижения примесей в активном оксиде алюминия;
4. Температурные пределы использования активного оксида алюминия;
5. Сравнительная характеристика алюмосиликатов и активного оксида алюминия.

5. Приготовление катализатора осаждением

Цель работы: изучить методы приготовления катализаторов и приготовить катализатор методом осаждения

Теоретические сведения

Примерно 85–90 % продукции химической промышленности производится в каталитических процессах. Катализаторы незаменимы в:

- производстве топлива для транспорта;
- крупнотоннажной и тонкой химических технологиях во всех отраслях химической индустрии;
- предотвращении загрязнения среды через создание безотходных технологий;
- снижении уровня загрязнения сточных вод, промышленных выбросов и выхлопных газов транспорта.

Катализаторы увеличивают скорость реакции на несколько порядков и

обеспечивают их проведение в более мягком термодинамическом режиме, при более низких температурах и давлениях. Эти факторы в сочетании с оптимизированными схемами реактора и производства в целом играют ключевую роль в снижении капиталовложений и цены химического производства. В связи с широким применением каталитического синтеза промышленностью производится большое количество катализаторов, различающихся как химическим составом, так и методом приготовления. Целесообразность использования того или иного катализатора и метода его приготовления определяется экономическими показателями процесса, в котором он применяется: наилучшим является тот, на котором при данном уровне техники и экономики можно получить наиболее дешёвую продукцию требуемого качества. При выборе катализатора особое значение имеют его активность и селективность, доступность, относительно низкая стоимость, малая коррозионная способность, малое воздействие на окружающую среду.

Гомогенные катализаторы, как правило, очень активны, но они имеют и определённые недостатки:

- сложность отделения катализатора от реакционной массы (отмывка, отгонка), когда может образовываться большое количество токсичных или загрязнённых сточных вод;

- сложность регенерации, что увеличивает долю катализатора в себестоимости продукции;

- высокая коррозионная способность.

В связи с этим имеется тенденция к переходу к гетерогенным или иммобилизованным (гетерогенизированным) катализаторам.

Гетерогенный катализ имеет ряд преимуществ перед гомогенным:

- малый расход катализатора на единицу количества продукта;

- снижение количества или устранение сточных вод;

- отсутствие расходов на выделение катализаторов из раствора (он легко отделяется от реакционной массы или не захватывается ею);

- снижение капитальных затрат;
- снижение опасности коррозии;
- продолжительность использования (одна загрузка катализатора может работать длительное время).

По способу осуществления гетерогенно-каталитические процессы можно разделить на три разновидности:

- со стационарным неподвижным катализатором (зёрна катализатора диаметром 3–10 мм);
- с подвижным шариковым катализатором, перемещаемым по зонам реактора механическим транспортом;
- с плавающим (псевдооживленным) пылевидным (диаметр зёрен 1–2 мм) катализатором, диспергированным в потоке реагентов, способным перемещаться по зонам реактора пневматически.

Способы получения катализаторов разделяют на следующие группы:

- методы, основанные на осаждении;
- методы пропитки носителя раствором активных компонентов;
- методы механического смешения.

В зависимости от выбранного способа получения различают катализаторы:

- осажжённые (соли, оксиды);
- на носителях (соли, оксиды, металлы);
- природные (силикаты, алюмосиликаты);
- плавленные (металлы, оксиды, металлические сетки и спирали);
- скелетные.

Осаждённые катализаторы получают осаждением или соосаждением компонентов из растворов. Пористая структура осажжённых катализаторов зависит от условий осаждения (рН среды, концентрации исходных растворов, температуры), промывки и термообработки осадков. Катализаторы на носителях

готовят пропиткой: на полученную основу, например Al_2O_3 , наносят H_3PO_4 из раствора определённой концентрации. В качестве носителей катализаторов используют пористые вещества с развитой удельной поверхностью: пемзу, асбест, диатомит, силикагели, оксид алюминия, цеолиты, активированные угли.

Плавленные катализаторы бывают двух типов: оксидные и металлические. Практически единственным примером получения плавленных оксидных катализаторов является ванадийоксидный катализатор, который применяют при окислении нафталина во фталевый ангидрид. Технология заключается в расплавлении V_2O_5 ($T_{\text{пл}} = 690\text{ }^\circ\text{C}$) в графитовых тиглях, далее расплав выливают

в стальные противни, охлаждают и дробят на кусочки 4–5 мм.

Наиболее крупномасштабным плавленным катализатором является железный катализатор синтеза аммиака. Стадии его производства следующие: плавление железа с последующим добавлением промоторов, охлаждение расплава, дробление и просеивание катализаторной массы, восстановление азотоводородной смесью в колонне синтеза аммиака. Для приготовления катализатора используют специальное технически чистое малоуглеродистое железо. Основу невосстановленного катализатора составляет магнетит Fe_3O_4 с добавкой FeO (при подаче кислорода в печах железо окисляется).

Восстановление катализатора происходит согласно уравнению (7).



Восстановление начинается при 415–425 оС и заканчивается при 500–520 оС. Полученный катализатор представляет собой пористое железо с промоторами – оксидами Al_2O_3 , CaO и K_2O .

Скелетные катализаторы, или катализаторы Ренея, получают из двух- или многокомпонентных сплавов каталитически активных металлов (Fe , Co , Ni , Cu) с такими веществами (Al , Mg , Zn), которые можно легко удалить выщелачиванием. Наиболее широко применяют скелетные никелевые катализаторы.

Скелетные катализаторы Ренея высокоактивны и в ряде реакций

селективны. Их недостатком является дороговизна, связанная со сложностью получения и невозможностью регенерации. Поэтому их применяют в относительно малотоннажных производствах.

При получении катализаторов методом механического смешения на одной из начальных стадий производства компоненты смешивают друг с другом – формируют активный компонент. Взаимодействие между веществами может протекать разными способами: непосредственным взаимодействием между твёрдыми компонентами смеси; при участии газовой фазы; при участии жидкой фазы.

В соответствии с этим методы смешения делятся на следующие группы:

- смешение сухих компонентов;
- смешение сухих и гелеобразных компонентов в присутствии жидкой фазы;
- смешение компонентов, образующих в процессе приготовления газообразные продукты.

Недостатком механохимического синтеза катализатора является его высокая энергоёмкость. Также данный способ даёт сравнительно неактивные катализаторы, так как не достигается необходимое распределение компонентов.

Производство катализаторов – очень сложная и трудоёмкая отрасль химической промышленности. В процессе работы гетерогенный катализатор проходит через несколько этапов:

1) активации, или разработки, на которой происходит окончательное формирование физико-химических свойств, а иногда и химического состава продукта. Обычно активация проводится путём постепенного разогрева катализатора до температуры реакции в потоке воздуха, газа или воды без реагирующих веществ или в их присутствии. Режим активации подбирается эмпирически;

2) постоянной активности – рабочий, стационарный период работы;

3) прогрессирующего «утомления», связанного с изменением структуры поверхности катализатора (рекристаллизация, испарение воды,

зауглероживание). Во многих случаях эти изменения обратимы и активность может быть восстановлена обработкой воздухом либо промывкой кислотами или щелочами.

К осаждённым катализаторам, применяемым в технологии неорганических веществ, относятся катализаторы процесса конверсии оксида углерода(II), катализаторы сероочистки природного газа и др. Осаждённые катализаторы представляют собой оксиды железа(III), меди(II), никеля(II), хрома(III).

Процесс получения оксидов методом осаждения можно представить следующей схемой: приготовление растворов → осаждение коагеля или получение золя → старение → отделение осадков от примесей → грануляция, сушка → прокаливание.

Важной стадией метода осаждения является старение осадков. Гели и свежие осадки обладают большой избыточной свободной энергией и потому нестабильны: с течением времени, особенно при повышенной температуре, в них протекают различные процессы, объединяемые понятием «старение».

Различают два типа процессов старения: физическое и химическое. При физическом старении происходит усовершенствование структуры и габитуса кристаллов, десорбция примесей, а также укрупнение первичных кристалликов. Значительно более сложные процессы происходят при старении осадков переменного состава, к которым относится большинство систем, используемых для синтеза катализаторов.

При хранении их под слоем жидкости кроме физического старения протекает ряд химических процессов, приводящих к изменению химических и физических свойств осадка, дисперсности.

Экспериментальная часть

Оборудование: лабораторная установка, состоящая из трёхгорлой колбы на 500 см³, механической мешалки и капельной воронки, водяная баня, электроплитка, термометр, сушильный шкаф, муфельная печь, фарфоровая чашка на 50–100 см³, фарфоровая ступка, мерный цилиндра на 200 см³,

коническая колба на 250 см³, воронка Бюхнера.

Реактивы: нитраты меди(II), никеля(II), железа(III), хрома(III), гидроксид натрия (10%-й раствор).

Ход работы

Приготовьте в конической колбе 200 см³ водного раствора нитрата соответствующего металла (указанного преподавателем) с массовой концентрацией 50 г/дм³ в пересчёте на оксид металла. Требуемую массу соли рассчитайте с учётом кристаллизационной воды в реактиве.

Соберите лабораторную установку, состоящую из трёхгорлой колбы на 500 см³, механической мешалки и капельной воронки. Трёхгорлую колбу поместите в водяную баню. В трёхгорлую колбу залейте 10%-ый раствор гидроксида натрия в количестве, необходимом, для перевода нитрата, содержащегося в 200 см³ раствора, в гидроксид металла. Включите мешалку. Водяную баню нагрейте до 70 °С. В капельную воронку залейте 200 см³ раствора нитрата и в течение часа приливайте его по каплям в раствор.

Температура в водяной бане не должна быть выше 75 °С. По окончании приливания раствора нитрата определите рН суспензии. Если суспензия имеет величину рН < 9, то прилейте дополнительное количество 10%-го раствора гидроксида натрия, чтобы величина рН раствора стала равной 9–10. Суспензию выдержите при температуре 70–75 °С, продолжая перемешивание в течение одного часа для старения. После старения осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера.

Осадок на фильтре трижды промойте водой порциями по 50 см³. Затем проведите формование осадка с помощью формовочного шприца и высушите полученные гранулы при 100–120 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Постройте график сушки гранул в координатах «масса гранул–время сушки».

Проведите формирование активного компонента катализатора прокаливанием гранул в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 1,5 – 2 часов. Затем охладите катализатор. Охарактеризуйте полученный катализатор. В отчёте по лабораторной работе отметьте размер гранул катализатора.

Контрольные вопросы

1. Какое место занимает катализ в химической промышленности, экологически чистых технологиях? Приведите примеры.
2. Дайте определение терминов «катализ» и «катализатор».
3. Каким образом различают каталитические реакции по фазовому составу участников процесса? Приведите примеры.
4. Перечислите основные методы приготовления катализаторов.
5. Изложите алгоритм приготовления катализатора методом осаждения в лабораторных условиях. Что представляет собой процесс старение раствора?
6. Опишите технологию получения плавного железного катализатора.
7. Назовите новые направления получения катализаторов.
8. Что представляют собой иммобилизованные катализаторы?
9. Назовите основные технологические характеристики твёрдых катализаторов.
10. Через какие этапы работы проходит твёрдый катализатор?

6. Расчет компонентов для приготовления катализатора

Цель работы: ознакомиться с примерами расчета компонентов для приготовления катализатора по методу пропитки

Теоретические сведения

Метод пропитки носителя на полную влагоёмкость является современным и одним из самых распространённых методов приготовления катализаторов как для исследовательских целей в лабораторном масштабе (объёмом 50 – 500 см³), так и в тоннажном промышленном производстве разных по составу и назначению катализаторов. В частности, более 80% всего мирового объёма катализаторов очистки промышленных газовых выбросов и выхлопных газов транспорта (т.н. TWC-катализаторов [Three way catalyst] трех направлений: окисления C_xH_y, окисления CO и восстановление NO_x) производится методом пропитки готовых носителей растворами, содержащими каталитически активные компоненты. Метод пропитки применяется также на катализаторных

фабриках азотной промышленности при производстве одного из основных крупнотоннажных катализаторов – катализатора паровой конверсии природного газа.

Широкое использование этого метода обусловлено преимуществами, к числу которых относятся безотходность или малоотходность технологического процесса и, следовательно, его экономическая эффективность, а также возможность варьирования свойств катализаторов в широких пределах за счёт сочетания разных фазовых и текстурных свойств носителей и химического состава наносимых активных компонентов, позволяющего проводить совершенствование катализатора без существенного изменения аппаратного оформления технологических линий производства катализаторов.

Носителями катализаторов служат формованные простые тела - цилиндры, кольца, сферы, черенки и моноблоки сотовой структуры, изготовленные на основе, как правило, термостойких индивидуальных оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 и т.п.), либо композитов из них, а также композитов с карбидами или нитридами ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}$). В качестве носителей используют также активированные углеродные материалы.

Однако наиболее широко в качестве носителя применяется чистый оксид алюминия, на основе которого могут быть сформированы разнообразные фазово-структурные материалы как носители катализаторов.

В зависимости от конечной температуры обработки в пределах 500 – 1400°С в Al_2O_3 -формованных телах происходит изменение фазового состава от γ -фазы до α -фазы Al_2O_3 .

При получении носителя при этих крайних, а также промежуточных температурах формируются структуры с широким диапазоном текстурных свойств ($S_{уд}$, $\Sigma V_{пор}$, $g_{пор}$), позволяющие проводить подбор и создавать оптимальные катализаторы для данной реакции и условий каталитического процесса. Al_2O_3 -носители γ -фазы ($T_{кон.}$ обработки – 500°С) называют активным оксидом алюминия, так как эта фаза обладает наиболее

тонкопористой структурой (преобладающий [$\sim 90\%$ отн.] размер пор 6 – 9 нм) и наиболее высокой удельной поверхностью (250 – 450 м²/г) с высоким адсорбционным потенциалом. Типичное распределение пор по размерам в объеме γ -Al₂O₃, а именно, узкий диапазон размеров пор (монодисперсная структура), представлен на рисунке 1.

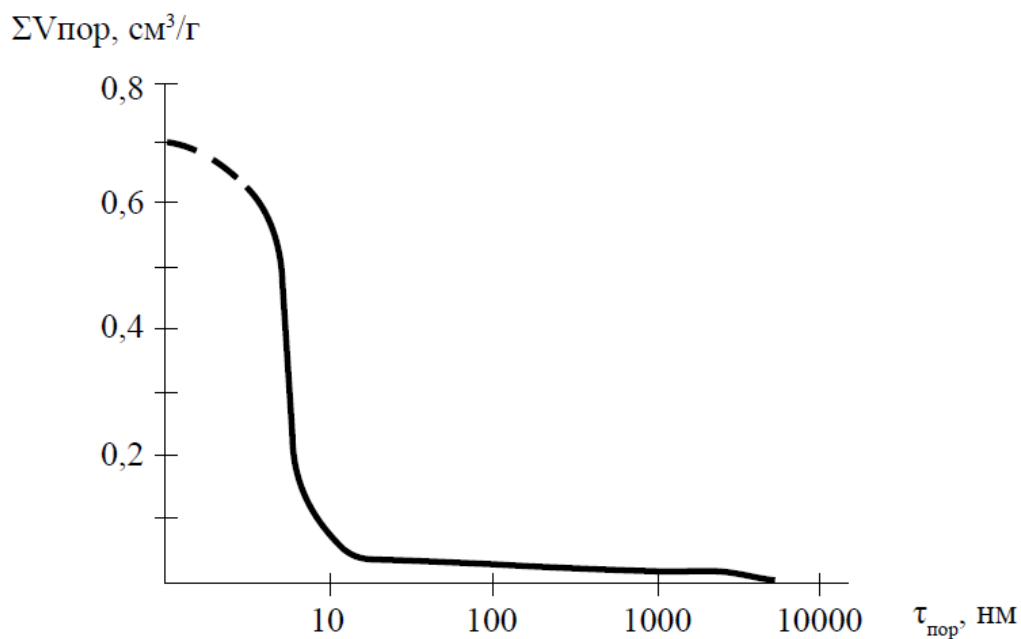


Рисунок 1 – программа носителя марка А-64 промышленного производства

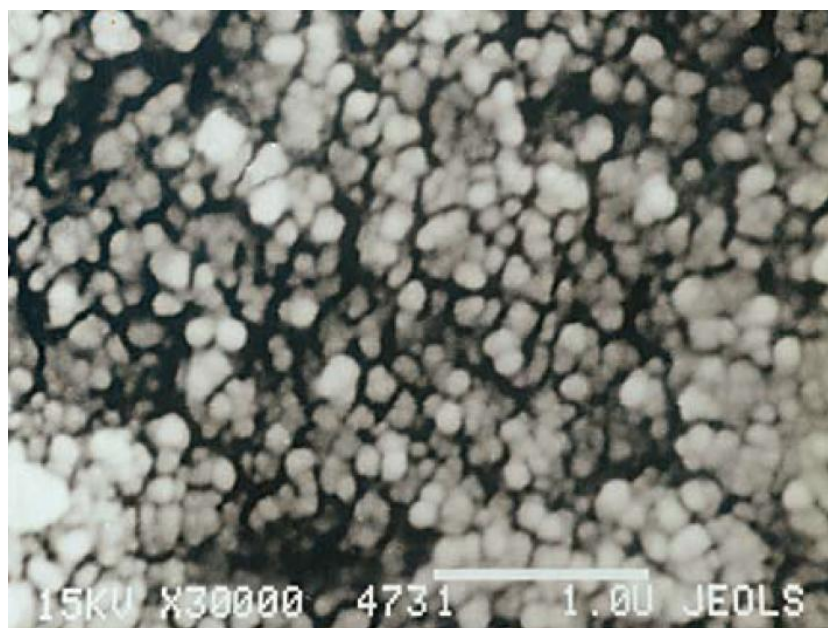


Рисунок 2 – Поверхность продольного раскола зерна носителя марки А-64 (масштаб 10 мкм)

Отечественными промышленными марками активного оксида алюминия являются АОА-1, А-64, А-2 и др. Форма гранул – черенковая с размером в

диаметре обычно от 3 до 5 мм и длиной от 3 до 20 мм. Эти носители, обладающие наибольшей сорбционной активностью, преобладают в производстве катализаторов методом пропитки, но только для процессов с температурным пределом их использования в 400 – 450°C, то есть не превышающим температуру формирования носителя (~ 500 °C). Al₂O₃-носители α-фазы называют корундовыми. Конечные температуры получения таких носителей обычно находятся в пределах 900 – 1100°C, то есть температуры фазовой перекристаллизации θ-Al₂O₃ в α-Al₂O₃. На снимках ЭМ отчётливо просматриваются пластинчатые кристаллы θ-фазы и индивидуальные гексагональные кристаллы сформировавшейся α-фазы, а также их сросшиеся образования в виде «пальцев». Вследствие кристаллической разнородности, внутренняя пористая структура размерноразнородная (полидисперсная структура). В таких носителях присутствуют поры разных размеров, но, в основном, размером ≥1000 нм (1 мкм) (рис. 3). Величина поверхности корундовых носителей обычно составляет 0,5 – 10 м²/г, адсорбционной активностью они практически не обладают. Однако, корундовые носители, содержащие α-Al₂O₃, обладают высокой термостойкостью и используются в составе пропиточных катализаторов в высокотемпературных процессах (T ≥ 600°C), а также в реакционных средах с агрессивными компонентами (водяные и кислотные пары). Отечественными промышленными катализаторами такого типа являются катализаторы паровой конверсии природного газа марок НИАП-18, НИАП-20 (T_{процесса} = 800 – 850 °C), а также катализатор марки АПК-2 для очистки нитрозных газов от NO_x в производстве азотной кислоты, работающие в присутствии пара при 700 – 800 °C. Размеры гранул корундовых носителей для вышеуказанных катализаторов обычно составляют 15 – 18 мм в диаметре с геометрической формой равновеликих цилиндров или колец (d = h).

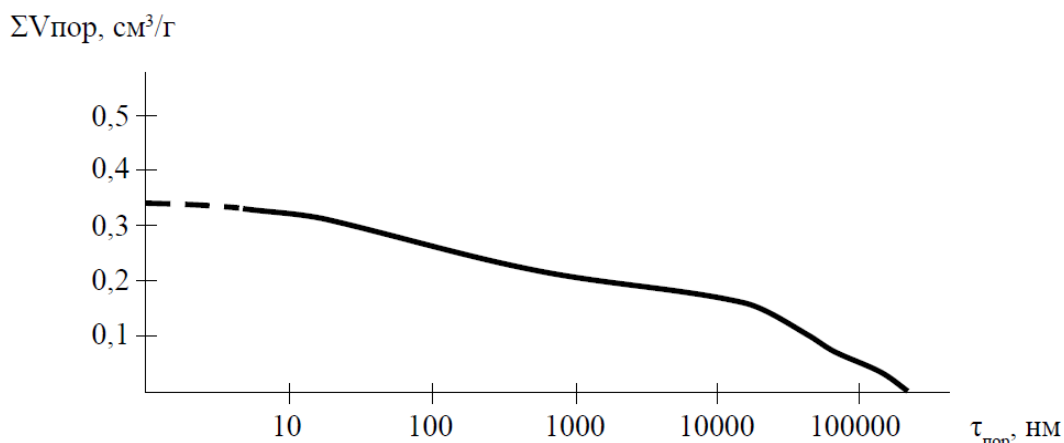


Рисунок 3 – Программа носителя марки АПК промышленного производства

Для катализаторов других процессов являются оптимальными и применяются Al_2O_3 -носители с конечными температурами формирования 600 – 800°C, имеющие смешанные фазовые составы, содержащие δ (дельта)- Al_2O_3 , η (эта)- Al_2O_3 , и κ (каппа)- Al_2O_3 , с величинами $S_{уд.}$ от ~30 до 180 м²/г и полидисперсными пористыми структурами.

Задание

Приготовить катализатор разложения озона, содержащий 7 % масс. Ni+93% масс. Al_2O_3 .

Решение

Носитель: $(\gamma + \delta + \alpha) - Al_2O_3$

Активный компонент – NiO

Температура работы катализатора – 20°C

Влажность газовой среды – 98% отн.

Заданный состав: 7% масс. Ni + 93% масс. Al_2O_3 .

Несмотря на то, что данный катализатор получают в оксидной форме, расчёт количества закладываемых в процесс компонентов осуществляют на Ni – металл. При заданной массе 70г готовый катализатор должен содержать:

$$M_{Ni\ met} = \frac{C_{Ni} \cdot M_{kat}}{100} = \frac{7 \cdot 70}{100} = 4,90$$

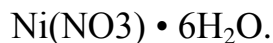
где $M_{Ni\ met}$ – масса Ni_{метал.} в катализаторе, г; C_{Ni} – концентрация Ni в катализаторе, % масс.; $M_{кат.}$ – заданная масса готового катализатора, г;

$$M_{Al_2O_3} = \frac{C_{Al_2O_3} \cdot M_{kat}}{100} = \frac{93 \cdot 70}{100} = 65,10 \text{ г}$$

где $M_{Al_2O_3}$ – масса носителя в катализаторе, г

$C_{Al_2O_3}$ – концентрация носителя в катализаторе, % мас.

В качестве прекурсора используется нитратная соль никеля состава:



Массу соли, содержащую 4,90 г Ni определяют по формуле:

$$M_{соли} = \frac{M.в_{соли} \cdot M_{Ni_{мет}}}{A.в} = \frac{291 \cdot 4,9}{59} = 24,17 \text{ г}$$

где $M.в_{соли}$ – молекулярный вес соли; $A.в_{Ni}$ – атомный вес никеля.

При влагоёмкости носителя, равной 0,60 см³/г, объём пропиточного раствора составляет:

$$V_{p-ра} = M_{Al_2O_3} \cdot \varphi = 65,10 \cdot 0,60 = 39,06 \text{ см}^3$$

где $V_{p-ра}$ – объём пропиточного раствора, см³; φ – влагоёмкость носителя, см³/г

Соль никеля растворяют в воде, при необходимости упаривают до расчётного объёма и пропитывают носитель в ёмкости до полного поглощения раствора.

Контрольные вопросы

1. Приготовление катализатора по способу пропитки;
2. Требование к носителю при приготовлении катализатора по способу пропитки;
3. Правила приготовления пропиточного раствора;
4. Термическое разложение нанесенного на катализатор прекурсора (соли, кислоты);
5. Анализ свойств свежеприготовленного катализатора.

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

Основная:

1. Ильин, А.П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов [Электронный ресурс] / А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2004. — 316 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4470>. — Загл. с экрана.

2. Улитин, М.В. Поверхностные явления. Адсорбция [Электронный ресурс] : учебное пособие / М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, А.А. Федоров. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2014. — 206 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/96114>. — Загл. с экрана.

3. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс] : учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 896 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/53687>. — Загл. с экрана.

4. Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры: Монография / В.С. Комаров, С.В. Бесараб. — Электрон. дан. — М.: НИЦ ИНФРА-М, 2014. - 203 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=448449>. — Загл. с экрана.

5. Ильин, А.П. Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П.Кириллова [Электронный ресурс] : монография / А.П. Ильин ; под ред. А.П. Ильина. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2008. — 156 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4474>. — Загл. с экрана.

6. Лыгина, Т.З. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов [Электронный ресурс] : монография / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Конюхова. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2009. — 120 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13339>. — Загл. с экрана.

7. Романовский, Б.В. Основы катализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.В. Романовский. — Электрон. дан. — Москва : Издательство "Лаборатория знаний", 2017. — 175 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/94126>. — Загл. с экрана.

8. Ченская, В.В. Теоретические основы технологии неорганических веществ [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.В. Ченская, Т.Г. Черкасова, Е.В. Цалко. — Электрон. дан. — Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2010. — 203 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/6646>. — Загл. с экрана.

Дополнительная:

9. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 1 [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова ; под ред. Т.Г. Ахметова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 688 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/92998>. — Загл. с экрана.

10. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 2 [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова ; под ред. Т. Г. Ахметова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 536 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/89935>. — Загл. с экрана.

11. Ягодовский, В.Д. Адсорбция [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.Д. Ягодовский. — Электрон. дан. — Москва : Издательство "Лаборатория знаний", 2015. — 219 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/66353>. — Загл. с экрана.

12. Современный катализ и химическая кинетика: Учебное пособие / Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х., - 2-е изд. — Электрон. дан. — Долгопрудный: Интеллект, 2013. - 504 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=516597>. — Загл. с экрана.

13. Нестерова, Е.В. Общая химическая технология: Кинетика химических процессов. Химические реакторы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.В. Нестерова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2013. — 92 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/45521>. — Загл. с экрана.

14. Пугачев, В.М. Химическая технология [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.М. Пугачев. — Электрон. дан. — Кемерово : КемГУ, 2014. — 108 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/61425>. — Загл. с экрана.