

**ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ**



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**УТВЕРЖДАЮ**

**Руководитель программы  
аспирантуры  
доцент К.Г. Карапетян**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И  
ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре**

<b>Область науки:</b>	2. Технические науки
<b>Группа научных специальностей:</b>	2.6. Химические технологии, науки о материалах, металлургия
<b>Научная специальность:</b>	2.6.7. Технология неорганических веществ
<b>Отрасли науки:</b>	Технические Химические
<b>Форма освоения программы аспирантуры:</b>	Очная
<b>Срок освоения программы аспирантуры:</b>	4 года
<b>Составитель:</b>	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 «Теоретические основы каталитических процессов технологии катализаторов» 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. Определение кислотно-основных свойств поверхности катализатора крекинга

**Цель работы:** Получить распределение кислотно-основных центров на поверхности исследуемого вещества (в соответствии с заданием) спектрофотометрическим методом по адсорбции индикаторов из водной среды и рассчитать значение функции кислотности с помощью ПК.

### Теоретические сведения

Поверхность катализатора неоднородна и представляет собой набор «поверхностных центров» льюисовского и бренстедовского типа, достаточно прочно связанных с твёрдым телом.

Центры Льюиса (апротонные центры) – электронодонорные и электроноакцепторные орбитали. Поверхность твёрдого тела – это фазовая граница с системой оборванных химических связей атомов, возникающих при нарушении периодичности решетки твердого тела. В результате обрыва на поверхности появляется широкий набор разгибризованных атомных орбиталей (образование базисных апротонных центров Льюиса).

Центры Бренстеда (протонные центры) – гидратно-гидроксильный покров поверхности. Свежеобразованная поверхность твердого тела с разорванными связями обладает избыточной энергией, поэтому практически мгновенно происходит насыщение связей за счет адсорбции молекул из окружающей среды (базисные апротонные центры переходят в протонные центры Бренстеда). Поверхность более стабильна при покрытии ионами  $\text{OH}^-$  и молекулами воды, чем это было бы при хемосорбции других ионов (например  $\text{O}_2^-$ ).

Таким образом, всякая реальная поверхность твердого тела гетерогенна и бифункциональна (несет на себе одновременно как кислотные, так и основные центры разной силы; центры Льюиса и Бренстеда переходят друг в друга в

зависимости от характера внешних воздействий), что можно представить в виде формальной схемы (рисунок 1) на примере гипотетического оксида. В качестве шкалы кислотности выбрана  $pK_a$  – шкала, которая ограничена предельными значениями констант диссоциации молекул воды по кислотному и основному механизмам:

$$-1,76 < pK_a < +15,76$$

Кислотно-основные центры размещены на шкале по увеличению донорных свойств слева направо. На шкале выделены три области:

- область бренстедовских центров. Она состоит из  $\text{OH}^-$ -групп разной кислотной силы, а также из молекул воды в различной степени протонизированных и координационно связанных с основными и кислотными центрами Льюиса по кислотному и основному механизмам в соответствии со значениями  $pK$  воды - кислоты (-1,76) и  $pK$  воды - основания (+15,76);
- две области льюисовских центров, не способных энергетически удерживать координационно связанную молекулу воды.

Значениям  $pK_a = 7,0$  соответствуют центры нейтрального характера. Для них безусловно равенство кислотных и основных свойств. Изменение донорной способности нейтрального центра ведет к перераспределению электронной плотности в поверхностной  $\text{OH}^-$  - группе и формированию кислотных и основных центров.



Рисунок 1– Формальная схема расположения кислотно – основных центров поверхности по силе и типу

Слева от точки нейтральности ( $pK_a=7,0$ ) расположены кислоты Бренстеда. Их кислотность возрастает с уменьшением донорной способности энергетических уровней орбиталей атома  $\text{Э}^+$ , выходящих на поверхность. Происходит сдвиг электронной плотности от атома водорода на орбиталь кислорода и повышается кислотность поверхностного центра по Бренстеду (что соответствует  $pK_a < 7,0$ ). При полном переходе электрона от атома водорода на орбиталь кислорода происходит отрыв протона и образование основного центра Льюиса ( $\text{ЭO}^{2-}$ ), на котором в области значений  $pK_a \sim -1,76$  возможна адсорбция молекул воды по кислотному типу. Дальнейшее упрочение связи «элемент-кислород» приведёт к образованию свободного основания Льюиса ( $\text{ЭO}^{2-}$ ).

Справа от точки нейтральности ( $pK_a=7,0$ ) расположены основания Бренстеда. Их основность возрастает с увеличением донорной способности элемента. Происходит сдвиг электронной плотности от атома элемента на орбиталь кислорода, что отвечает упрочению связи в  $\text{OH}^-$ -группе и увеличению основности центра по Бренстеду (соответствует  $pK_a > 7,0$ ). При полном переходе электрона от атома  $\text{Э}^+$  на орбиталь кислорода происходит отрыв  $\text{OH}^-$ -группы и образование кислотных центров Льюиса ( $\text{Э}^+$ ), на которых в области значений  $pK_a \geq +15,76$  адсорбируются молекулы воды по координационному механизму.

### Экспериментальная часть

**Приборы:** спектрофотометр, кюветы расстоянием 10 мм между рабочими гранями, пробирки (45 шт.)

#### Ход работы

1. Приготовить навески исследуемого материала массой  $m_1 \sim 0,020-0,025$  г (значения массы занести в таблицу 1), поместить их в сухие пробирки емкостью 5мл, залить заданные объемы индикаторов с определенным значением  $pK_a$  (в соответствии с заданием), перемешать и оставить до установления адсорбционного равновесия на 30 мин. После этого разбавить до метки (5мл) водой, выдержать в течение 30 мин и измерить значение оптической плотности ( $D_1$ ) при длине волны ( $\lambda_{\text{max}}$ ), соответствующей каждому индикатору (таблица 1).

В этом опыте учитывается процесс адсорбции индикатора на поверхности образца и взаимодействие образца с растворителем.

2. Приготовить навески исследуемого материала массой  $m_2 \sim 0,020-0,025$  г (значения массы занести в таблицу), поместить их в сухие пробирки емкостью 5мл, залить 3 мл воды и перемешать. Через 30 мин раствор декантировать в другую пробирку, добавить нужное количество индикатора, довести до метки водой, выдержать в течение 30 мин и измерить значение оптической плотности ( $D_2$ ). В этом опыте исключается процесс сорбции индикатора.

3. В пробирки емкостью 5 мл залить нужные объемы индикаторов, разбавить до метки водой, перемешать и через 30 мин измерить значение оптической плотности ( $D_0$ ).

4. Приготовленные растворы фотометрируют в кюветах с  $l=1$  см относительно растворителя на спектрофотометре при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (табл. 2).

Таблица 1 – Результаты эксперимента

№ п/п	Масса навески катализатора (холостого опыт), г	Масса навески катализатора (рабочий раствор), г
1		
..		

Таблица 2 – Характеристики кислотно-основных индикаторов

Название индикатора	Индекс	pKa	$\lambda_{\max}$ , нм
1 Этиленгликоль	ЭГ	+ 14,2	200
2 Индиго-кармин	ИК	+12,8	610
3 Тропеолин 0	ТО	+12,0	440
4 Нильский голубой	НГ	+10,5	640
5 Тимоловый синий	ТС	+8,8	430
6 Бромтимоловый синий	БТС	+7,3	430
7 Бромкрезоловый пурпурный	БКП	+6,4	540
8 Метилловый красный	МК	+5,0	430
9 Бромфеноловый синий	БФС	+4,1	590
10 Метилловый оранжевый	МО	+3,5	460
11 Метанитроанилин	МНА	+2,50	340
12 Фуксин (основание)	ФН	+2,10	540
13 Бриллиантовый зеленый	БЗ	+1,3	610
14 Кристаллический фиолетовый	КФ	+0,8	580
15 О-нитроанилин	ОНА	-0,29	410
16 4-хлор-2нитроанилин	ПХНА	-0,91	330
17 Динитроанилин	ДНА	-4,4	340

Содержание активных центров ( $q_{pKa}$ , мкмоль/г) с данными рКа рассчитывали по уравнению (1):

$$q_{pKa} = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{D_o} \left( \frac{|D_o - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_o - D_2|}{m_2} \right), \quad (1)$$

где  $C_{ind}$  и  $V_{ind}$  – концентрация и объем раствора индикатора;  $m_1$  и  $m_2$  – масса навески образца при измерении  $D_1$  и  $D_2$ ; знак «+» соответствует однонаправленному изменению  $D_1$  и  $D_2$  относительно  $D_o$ , а знак «-» – разнонаправленному.

Функцию кислотности поверхности тех же образцов рассчитывали по уравнению 2.

$$H_0 = \frac{\sum pK_a \cdot q_{pK_a}}{\sum q_{pK_a}} \quad (2)$$

### **Контрольные вопросы**

1. Значение кислотно-основных центров в катализе.
2. Способы регулирования концентрации кислотно-основных центров на поверхности катализатора.
3. Значение бренстодовских и льюисовских центров на поверхности катализатора крекинга.
4. Определение кислотно-основных центров на ИК-спектрометре.
5. Кислотно-основные центры на поверхности цеолитов

### **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 пораами:

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

В практике гетерогенного катализа обычно пользуются понятием не общей, а удельной поверхности. Этот показатель характеризуется величиной поверхности единицы объёма (массы) катализатора  $\text{м}^2/\text{г}$  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 ( $\text{м}^2/\text{г}$ ).

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  $250 \text{ см}^3$  (6 шт.), конические колбы на  $100 \text{ см}^3$  (8 шт.), мерный цилиндр на  $100 \text{ см}^3$ , пипетки на  $10 \text{ см}^3$ , бюретки на  $25 \text{ см}^3$  (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 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>. 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 <sup>3</sup>	100	80	65	50	30	10
Вода, см <sup>3</sup>	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 (C<sub>0</sub>) и после (C) адсорбции определяют титрованием 0,4 н. раствором КОН в присутствии фенолфталеина. Концентрацию кислоты C<sub>к</sub> (кмоль/м<sup>3</sup>) рассчитывают по уравнению (3):

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

где C<sub>щ</sub> – концентрация раствора щёлочи, кмоль/м<sup>3</sup>; V<sub>щ</sub> – объём щёлочи, пошедший на титрование, м<sup>3</sup>; V<sub>к</sub> – объём кислоты, взятой для титрования, м<sup>3</sup>.

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<sub>0</sub>, C – концентрация кислоты до и после адсорбции, кмоль/м<sup>3</sup>; V – объём раствора, из которого осуществляется адсорбция, м<sup>3</sup>; 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		A, кмоль/кг	C/A	F <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
	V <sub>щ</sub> , м <sup>3</sup>	C <sub>о</sub> , кмоль/м <sup>3</sup>	V <sub>щ</sub> , м <sup>3</sup>	C <sub>о</sub> , кмоль/м <sup>3</sup>			

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):

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

где  $Na = 6,02 \cdot 10^{26}$  молекул/кмоль;  $S_o$  – площадь поперечного сечения молекулы, м<sup>2</sup>.

### 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?

### **3.Определение удельной поверхности активного оксида алюминия**

**Цель работы:** определить удельную поверхность активного оксида алюминия.

**Приборы:** весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104,

сушильный шкаф; анализатор удельной поверхности NOVA3200e.

**Реактивы:** жидкий азот; активный оксид алюминия.

### **Теоретические сведения**

Определение удельной поверхности проводилось методом БЭТ (Брюнер-Эммет-Теллер) основанном на том, что поверхность твердого тела рассматривается как совокупность адсорбционных мест, и в состоянии динамического равновесия скорость конденсирующихся на свободных местах молекул газовой фазы равна скорости испарения молекул с занятых мест.

### **Ход работы**

1. Из средней пробы отбирают пробу 15-20 г, измельчают в ступке, просеивают вручную на сите с сеткой 04-20 по ГОСТ 6613.

2. Перед измерением удельной поверхности пробу необходимо предварительно сушить при температуре 150-170 °С до постоянной массы, если она не подвергается процессу тренировки.

3. Кюветы прибора взвешивались на аналитических весах. Масса фиксировалась. В кюветы помещали образцы массой 2 г. В кюветах с образцами создавался вакуум и происходил нагрев до 100°С, и выдержка на данной температуре равная 2 часам, таким образом, поры образцов освобождались от возможной влаги. После этого кюветы с образцами взвешивались, масса фиксировалась. Кюветы вновь устанавливались в прибор, в них создавался вакуум и кюветы опускали в жидкий азот. При установлении температурного равновесия между жидким азотом и кюветой с образцом, в кюветы начинал дозироваться газ-азот и с помощью датчиков давления фиксировалось поглощение азота образцом.

### **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.

#### 4. Определение статической емкости цеолитов

**Цель работы:** определении изменения массы навески цеолита типа NaA во времени за счет сорбции паров воды.

**Приборы:** весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104, эксикатор (4шт), мерные колбы на 250 см<sup>3</sup>

**Реактивы:** серная кислота конц., дистиллированная вода.

##### Теоретические сведения

Цеолиты – алюмосиликаты, содержащие в своем составе оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор.

Общая химическая формула цеолитов (6):



Me – катион щелочного металла (K, Na, Ca и Mg); n валентность щелочного металла.

Структура цеолитов образована только тетраэдрами SiO<sub>4</sub> и AlO<sub>4</sub>, которые обеспечивают её регулярность. В 60<sup>х</sup> годах 20 века были найдены условия, которые позволяют начать промышленный выпуск NaA и NaX.

Химическая формула цеолита NaA (7):



Цеолиты – типичные микропористые адсорбенты с затрудненными пористыми лабиринтами для молекул азота, поэтому определение по БЭТ значения удельной поверхности примерно в 1,5 раза ниже относительно величин рентгеновских измерений. Так из РСА (рентгено-структурного анализа) следует, что удельная поверхность цеолита CaA равна 1170 и 1450 м<sup>2</sup>/г, а по адсорбции N<sub>2</sub> величина составили 770 и 900 м<sup>2</sup>/г.

##### Ход работы

1. Перед измерением статической емкости по воде пробу необходимо предварительно сушить при температуре 150-170 °С до постоянной массы.

2. Готовят растворы серной кислоты заданной концентрации для создания относительной влажности 10, 20, 44, 60, 75 и 98%.

3. Активную навеску испытуемого адсорбирующего материала массой  $\sim 0,1$  г помещают в эксикаторы с относительной влажностью 10, 20, 44, 60, 75 и 98 % при температуре 20 °С. Каждые 2 часа навеску взвешивают на аналитических весах. Количество адсорбированного вещества ( $a$ , мг/г) за фиксированный промежуток времени определяли по формуле (8):

$$a = \frac{(m_i - m) \cdot 1000}{m} \quad (7)$$

где  $m_i$  – масса навески за фиксированный промежуток времени, г;  $i$  – время от начала опыта, мин;  $m$  – масса исходной навески, г; 1000 – переводной коэффициент.

4. На основании полученных экспериментальных данных строили кинетические кривые поглощения паров воды образцами композиционных сорбционно-активных материалов при различных условиях.

## 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);
- плавные (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  $V_2O_5$  ( $T_{пл} = 690\text{ }^\circ\text{C}$ ) 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  $^\circ\text{C}$  и заканчивается при 500–520  $^\circ\text{C}$ . 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 см<sup>3</sup>, механической мешалки и капельной воронки, водяная баня, электроплитка, термометр, сушильный шкаф, муфельная печь, фарфоровая чашка на 50–100 см<sup>3</sup>, фарфоровая ступка, мерный цилиндра на 200 см<sup>3</sup>, коническая колба на 250 см<sup>3</sup>, воронка Бюхнера.

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

### Ход работы

Приготовьте в конической колбе 200 см<sup>3</sup> водного раствора нитрата соответствующего металла (указанного преподавателем) с массовой концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup> в пересчёте на оксид металла. Требуемую массу соли рассчитайте с учётом кристаллизационной воды в реактиве.

Соберите лабораторную установку, состоящую из трёхгорлой колбы на 500 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup> раствора, в гидроксид металла. Включите мешалку. Водяную баню нагрейте до 70 °С. В капельную воронку залейте 200 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>. 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 см<sup>3</sup>), 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 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  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°C в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -формованных телах происходит изменение фазового состава от  $\gamma$ -фазы до  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При получении носителя при этих крайних, а также промежуточных температурах формируются структуры с широким диапазоном текстурных свойств ( $S_{\text{уд.}}$ ,  $\Sigma V_{\text{пор}}$ ,  $r_{\text{пор}}$ ), позволяющие проводить подбор и создавать оптимальные катализаторы для данной реакции и условий каталитического процесса.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -носители  $\gamma$ -фазы ( $T_{\text{кон.}}$  обработки – 500°C) 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 м<sup>2</sup>/г) с высоким адсорбционным потенциалом. Типичное распределение пор по размерам в объёме  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а именно, узкий диапазон размеров пор (монодисперсная структура), представлен на рисунке 1.

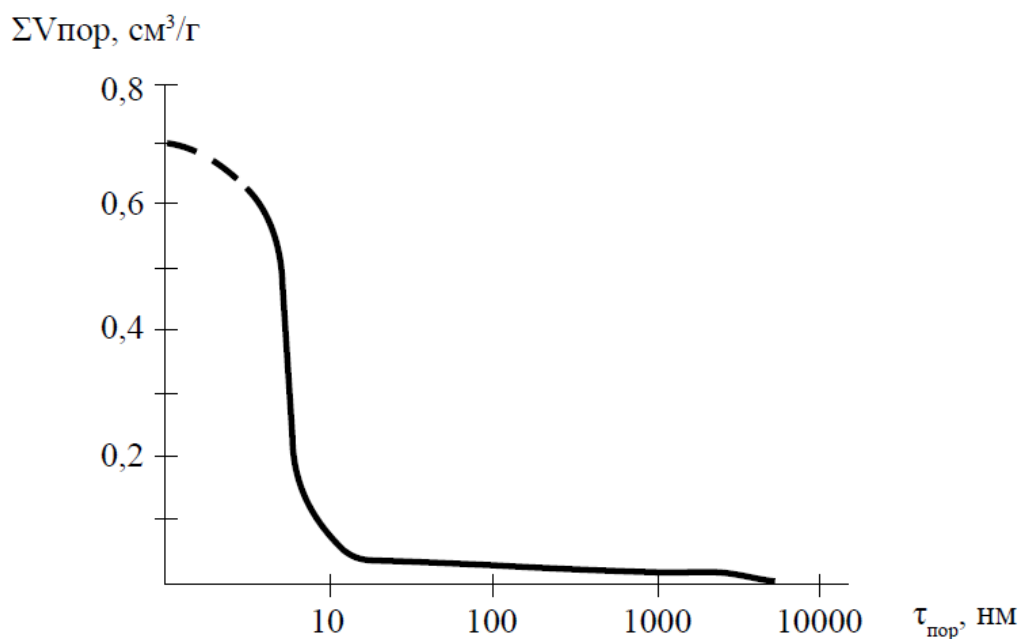


Рисунок 1 – программа носителя марка А-64 промышленного производства

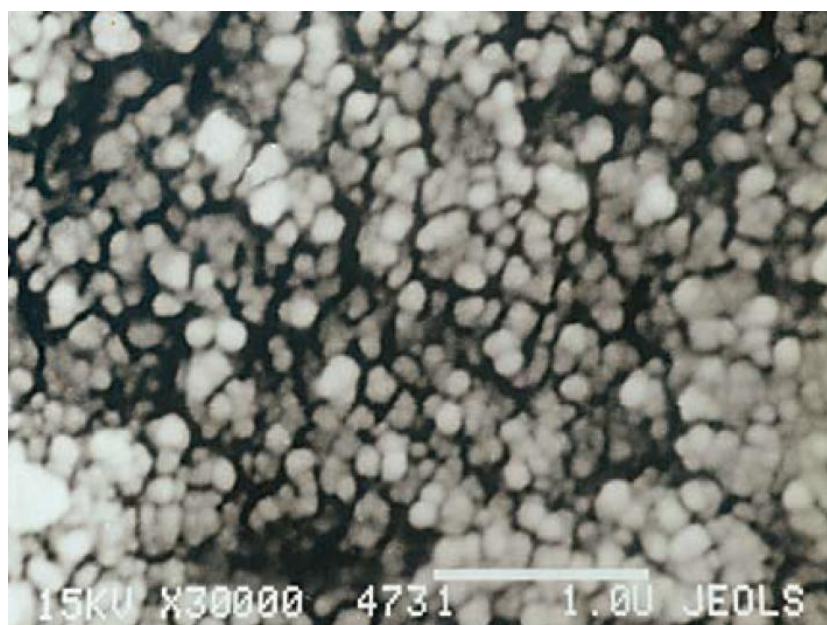


Рисунок 2 – Поверхность продольного раскола зерна носителя марки А-64 (масштаб 10 мкм)

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  $400 - 450^{\circ}\text{C}$ , то есть не превышающим температуру формирования носителя ( $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ).  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -носители  $\alpha$ -фазы называют корундовыми. Конечные температуры получения таких носителей обычно находятся в пределах  $900 - 1100^{\circ}\text{C}$ , то есть температуры фазовой перекристаллизации  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На снимках ЭМ отчётливо просматриваются пластинчатые кристаллы  $\theta$ -фазы и индивидуальные гексагональные кристаллы сформировавшейся  $\alpha$ -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  $\geq 1000$  нм (1 мкм) (рис. 3). Величина поверхности корундовых носителей обычно составляет  $0,5 - 10$  м<sup>2</sup>/г, адсорбционной активностью они практически не обладают. Однако, корундовые носители, содержащие  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , обладают высокой термостойкостью и используются в составе пропиточных катализаторов в высокотемпературных процессах ( $T \geq 600^{\circ}\text{C}$ ), 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 ( $T_{\text{процесса}} = 800 - 850^{\circ}\text{C}$ ), а также катализатор марки АПК-2 для очистки нитрозных газов от  $\text{NO}_x$  в производстве азотной кислоты, работающие в присутствии пара при  $700 - 800^{\circ}\text{C}$ . Размеры гранул корундовых носителей для вышеуказанных катализаторов обычно составляют  $15 - 18$  мм в диаметре с геометрической формой равновеликих цилиндров или колец ( $d = h$ ).

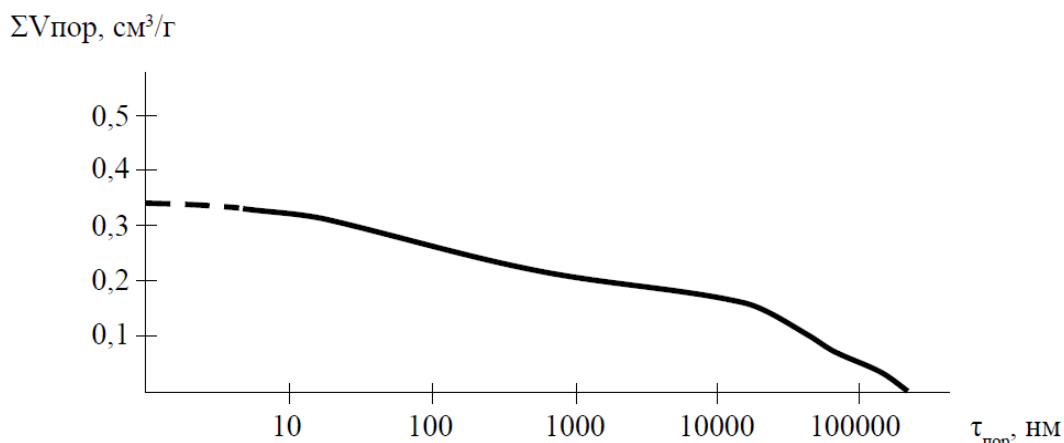


Рисунок 3 – Программа носителя марки АПК промышленного производства

Для катализаторов других процессов являются оптимальными и применяются  $Al_2O_3$ -носители с конечными температурами формирования 600 – 800°C, имеющие смешанные фазовые составы, содержащие  $\delta$  (дельта)- $Al_2O_3$ ,  $\eta$  (эта)- $Al_2O_3$ , и  $\kappa$  (каппа)- $Al_2O_3$ , с величинами  $S_{уд.}$  от ~30 до 180 м<sup>2</sup>/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<sub>метал.</sub> в катализаторе, г;  $C_{Ni}$  – концентрация Ni в катализаторе, % масс.;  $M_{кат.}$  – заданная масса готового катализатора, г;

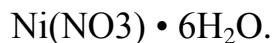


$$M_{Al_2O_3} = \frac{C_{Al_2O_3} \cdot M_{kat}}{100} = \frac{93 \cdot 70}{100} = 65,10 \text{ г}$$

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 см<sup>3</sup>/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, см<sup>3</sup>;  $\varphi$  – влагоёмкость носителя, см<sup>3</sup>/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.
5. Насыпная плотность и размер гранул носителя 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.