

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

Производство катализаторов стало самостоятельной быстро развивающейся отраслью промышленности. В настоящее время используется свыше 150 видов твердых катализаторов, разрабатываются сотни новых, усиливается контроль за их качеством.

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

Авторы настоящей книги — преподаватели и научные сотрудники первой в СССР кафедры технологии катализаторов — впервые в Советском Союзе попытались обобщить литературный и собственный исследовательский материал по технологии катализаторов. При систематизации материала встретилось много трудностей, которые не удалось полностью преодолеть.

Технология катализаторов/Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Сороко В. Е.; Под ред. проф. И. П. Мухленова. — Изд. 2-е, перераб. — Л.: Химия, 1979. — 328 с., ил.

В книге изложена теория гетерогенного катализа, рассмотрены кинетика и технология каталитических процессов. Подробно описаны важнейшие типы промышленных катализаторов, основные методы их приготовления, типовые технологические схемы производства катализаторов и основное оборудование.

Во второе издание (1-е изд. — 1974 г.) внесен ряд изменений и дополнений в связи с возросшим ассортиментом промышленных катализаторов и развитием каталитических процессов. Рассмотрены реакторы кипящего и фильтрующего слоев; описаны цеолитсодержащие алюмосиликатные катализаторы крекинга; даны современные методы исследования контактных масс и пр.

328 стр., 13 табл., 154 рис., список литературы 654 ссылки.

Авторы приносят глубокую благодарность за ценные советы, замечания и помощь докторам технических наук Я. В. Мирскому и А. Я. Авербуху, кандидату технических наук В. И. Илларионову, старшему преподавателю Е. С. Румянцевой, Е. Ф. Луцко, Г. Ц. Славину, Г. Л. Яковлевой и другим сотрудникам кафедры технологии катализаторов ЛТИ им. Ленсовета, исследования которых использованы в монографии.

Все предложения и замечания читателей книги будут приняты с благодарностью.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — активность катализатора
 $a_{\text{кат}}$ — навеска катализатора
 B — коэффициент неоднородности смешения
 C — концентрация вещества
 c — теплоемкость
 ΔC — движущая сила процесса
 D — коэффициент диффузии
 d — диаметр, размер зерна
 E — энергия активации
 e — основание натуральных логарифмов
 F — поверхность осадка
 f — коэффициент трения
 G — количество вещества, масса
 g — ускорение свободного падения
 H, h — высота
 I — интенсивность работы катализатора, избирательность действия катализатора, истираемость
 i — коэффициент охлаждения, степень измельчения
 K — константа равновесия
 k — константа скорости реакции, коэффициент теплопередачи
 L — длина, количество жидкости
 l — расстояние от периферии до центра зерна, толщина слоя
 M — молекулярная масса
 m — массовая доля
 N — число Авогадро, число проб, число отверстий в матрице
 n — число контактов между частицами, порядок реакции, частота вращения, число реакторов
 P — давление
 p — парциальное давление
 Q — тепловой эффект
 q — адсорбционный потенциал, удельный расход, тепловой эффект на 1 моль вещества
 R — газовая постоянная, сопротивление
 r — радиус
 S — поверхность
 T — абсолютная температура, К

- t — температура, °C
 U — соотношение твердой и жидкой фаз
 u — скорость процесса (реакции)
 V — объемная скорость, расход реакционной смеси
 v — объем, мольный объем
 W — влажность
 w — линейная скорость
 x — степень превращения, выход продукта
 z — степень мультидисперсности
 α — доля выноса продукта из реакционной зоны, коэффициент отравляемости катализатора
 β — фактор кривизны капилляра, коэффициент массоотдачи, доля продукта в реакторе, коэффициент изменения объема
 δ — постоянная кристаллической решетки, толщина диффузионного слоя
 e — порозность слоя
 ζ — коэффициент запаса
 η — степень использования поверхности
 θ — доля поверхности, покрытой адсорбированными молекулами, краевой угол смачивания
 λ — длина свободного пробега молекулы, теплота плавления, коэффициент адиабатического разогрева реакционной смеси
 μ — динамический коэффициент вязкости
 π — число адсорбированных молекул
 ρ — плотность
 σ — поверхностное натяжение
 τ — время
 Φ_k — объем, занимаемый зернами катализатора
 $\Phi_{св}$ — свободный объем, коэффициент заполнения реактора
 Ψ — модуль Тиле

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ КАТАЛИЗА

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

Человечество может многому поучиться у живой природы в области катализа. Так, под действием катализаторов живой природы азот воздуха вступает в реакцию при атмосферном давлении и обычной температуре, а ныне применяемые в промышленности катализаторы проявляют достаточную активность лишь при давлении в несколько сот атмосфер и температурах более 400 °С. В то же время людям, создающим новые катализаторы, едва ли целесообразно полностью моделировать природные условия, поскольку они имеют возможность применять более высокие концентрации реагентов, температуры и давления, чем в обычных природных условиях.

Первым случаем сознательного применения катализаторов Шваб [2] считает образование этилового эфира из спирта с помощью серной кислоты, открытое в VIII в. Поиски «философского камня» во времена алхимиков приравнены к поискам катализатора.

В конце XVIII в. было открыто каталитическое действие кислот при осахаривании крахмала и впервые применены твердые катализаторы [2]: глины при дегидратации спиртов, металлы в процессах дегидрирования. Однако понятие о катализе возникло позднее. Лишь в 1834 г. Митчерлих [3] ввел понятие «контактные реакции», а в 1835 г. Берцелиус [4] предложил термин «катализ».

Из распространенных ныне в промышленной практике твердых катализаторов первой, по-видимому, была открыта и получила широкое применение металлическая платина [5]. В первой четверти прошлого века открыто ускоряющее действие платины в реакциях разложения пероксида водорода, окисления водорода, оксида углерода и углеводородов, окисления спирта в уксусную кислоту. В 1831 г. Филлипс запатентовал применение платины для окисления диоксида серы [6]. Однако резкое снижение активности платины при переработке сернистого газа, полученного обжигом колчедана, препятствовало ее промышленному применению. Причина

этого явления — отравление платины соединениями мышьяка и другими ядами — была установлена лишь в конце XIX столетия [7]. Только после этого были разработаны способы очистки газов от контактных ядов и возник первый крупномасштабный промышленный каталитический процесс — контактное окисление диоксида серы [8].

Ныне открыты тысячи катализаторов [9], несколько сот из них находят применение в гетерогенном и гомогенном катализе. Важнейшие крупномасштабные химические производства базируются на использовании катализаторов в наиболее ответственных процессах [10].

«Создавать новые химические процессы с высокоэффективными каталитическими системами, обеспечивающими значительное ускорение химических реакций» — такая задача поставлена перед научными работниками на XXV съезде КПСС.

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

Самыми крупнотоннажными катализаторами являются алюмосиликаты [11, 12]. Их широко применяют в каталитической переработке нефтепродуктов как в качестве собственно катализаторов (крекинг), так и в виде прочных пористых носителей для металлов и оксидов в различных процессах.

Значение катализаторов и каталитических процессов в нефтепереработке и нефтехимии невозможно переоценить. Ведь именно они являются базой технического прогресса в важнейших областях обеспечения потребностей современного человеческого общества [13]. Дело прежде всего в том, что нефть различных месторождений содержит обычно лишь от 5 до 20% легкокипящих фракций, соответствующих бензину. Потребность же в бензине при современном развитии автомобильного и авиационного транспорта огромна. Кроме того, моторные топлива, отогнанные непосредственно из нефти, обычно получают низкого качества. Применение же каталитического крекинга и риформинга в сочетании с другими современными методами переработки позволяет повысить выход высокооктановых бензинов до 75% от массы нефти. Моторные топлива получают также при каталитическом гидрировании каменного угля с применением металлических катализаторов.

Дальнейшая каталитическая переработка углеводородов на металлических и оксидных катализаторах позволяет получать полупродукты, необходимые в производстве предметов народного потребления [10, 11, 14]. Большая часть мономеров и полученных из них полимеров являются продуктами каталитических процессов переработки углеводородов и их производных, полученных из нефти, угля, сланца, природного газа [15, 17]. Каталитические процессы играют важную роль в производстве моющих средств, красителей, лекарственных веществ. Основной органический синтез, дающий полупродукты (и продукты органической технологии), базируется в основном на каталитических реакциях [16—18].

Важнейшие каталитические реакции и катализаторы [1, 10]

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие твердые катализаторы
Окислительно-восстановительные (гомолитические) реакции		
1. Окисление		
$\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_3$	Серная кислота	Pt, V_2O_5 с сульфатами щелочных металлов, Fe_2O_3
$\text{CO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2$	Очистка газов и воздуха от CO	Гопкалит (смесь оксидов Mn, Cu, Co, Ag), Pt, Pd
H_2, CH_4 и другие углеводороды $\xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2$ и H_2O	Очистка газов и воздуха	Pt, Pd, CoO, CuO, V_2O_5 , NiO
$\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}$	Азотная кислота	Pt в сплаве с Pd, Rh; Co_3O_4 ; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{HCl} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	Хлор	CuCl_2 ; CrCl_3
$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO}$	Формальдегид	Ag; Cu; молибдат железа
$\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO}$	»	Алюмосиликаты, модифицированные оксидом магния; оксиды олова
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	Оксид этилена	Ag
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CHO}$	Ацетальдегид	Соли Pd и Cu
$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{COOH}$	Уксусная кислота	Соли Mn и Co (в жидкой фазе)
$\text{C}_{10}\text{H}_8 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$	Фталевый ангидрид	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4$
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3$	То же	V_2O_5
$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$	Маленовый ангидрид	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	Бензальдегид	V_2O_5 ; $\text{WO}_3 + \text{MoO}_2$; CuSO_4 (ж.)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	Акролен	CuO; $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$; молибдат и вольфрамат висмута
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{NH}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} + 3\text{H}_2\text{O}$	Акрилонитрил	Молибдат висмута; оксиды олова и сурьмы
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	Синтез-газ	Ni
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Водород	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$; $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие твердые катализаторы
2. Гидрирование $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	Аммиак	Fe с промоторами (K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и др.)
$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	Метанол	$ZnO + Cr_2O_3$ (+ $CuO + K_2O$)
$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$	Высшие спирты	Fe, карбид Fe с промоторами
$nCO + 2nH_2 \rightarrow nH_2O + C_nH_{2n}$	Углеводороды для получения синтина (синтетического бензина), синтола и моющих средств	$Co + ThO_2 + MgO$; Fe + Cu с промоторами; Fe; Ni; $Cr_2O_3 + ZnO$
$2nCO + nH_2 \rightarrow nCO_2 + C_nH_{2n}$		
$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$		
$\begin{array}{ccc} CH_2OCOR & & CH_2OCOR_1 \\ & & \\ CHOCOR + 3H_2 \rightarrow & & CHOCOR_1 \\ & & \\ CH_2OCOR & & CH_2OCOR_1 \end{array}$	Твердые жиры	Ni, Ni—Al
(радикалы: R — непредельный типа $C_{17}H_{33}$, R_1 — предельный типа $C_{17}H_{35}$)		
Каменный уголь (около 4% H_2) \rightarrow жидкие углеводороды (12—17% H_2)	Моторные топлива	Fe, сульфиды и оксиды Mo и W
$CO \xrightarrow{H_2} CH_4 + H_2O$	Очистка газов	Ni + Cr_2O_3
$CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3-CH_3$	Очистка газов от непредельных углеводородов	Pt, Ni
$RS \xrightarrow{H_2} RH_2 + H_2S$	Очистка нефтепродуктов от сернистых соединений	Оксиды и сульфиды Co и Mo
$C_6H_6 \xrightarrow{H_2} C_6H_{12}$	Гидрирование ароматических углеводородов	Ni, Co, Pd, Pt
Пары $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5NH_2$	Анилин	Ni
3. Дегидрирование $C_4H_{10} \rightarrow H_2 + C_4H_8 \rightarrow H_2 + C_4H_6$	Бутадиен	Cr_2O_3 ; фосфат Ni + Cr_2O_3
$C_6H_5C_2H_5 \rightarrow H_2 + C_6H_5CH=CH_2$	Стирол	Соединения Fe, Cr, K, Mg, Ca, Cu
$C_6H_{14} \rightarrow 4H_2 + C_6H_6$	Бензол	Pt, Ni

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие твердые катализаторы
Кислотно-основные (гетеролитические) реакции		
1. Гидратация $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Этиловый спирт	H_3PO_4 на носителях, кремневольфрамовая кислота
$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	Ацетальдегид	HgSO_4 (суспензия в жидкости), фосфаты Ca и Cd (синтез в газовой фазе)
$2\text{CH}\equiv\text{CH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	Ацетон	ZnO на угле (синтез в газовой фазе)
2. Дегидратация спиртов $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	Диэтиловый эфир	Алюмосиликат; Al_2O_3 ; ThO_2
3. Гидролиз $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Фенол	Al_2O_3 ; H_3PO_4 на носителе
4. Полимеризация $n\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow [\text{C}_2\text{H}_4]_n$	Полиэтилен	$\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$ (Циглера—Натта)
$n\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow [\text{C}_4\text{H}_6]_n$	Бутадиеновый каучук	Na ; $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$ (Циглера—Натта)
$\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow [\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_3]_n$	Изопреновый каучук	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Циглера—Натта)
$n \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \rightarrow [\text{C}_4\text{H}_8]_n$	Полиизобутилен	AlCl_3 ; BF_3
5. Крекинг углеводородов Углеводороды $\text{C}_{20}-\text{C}_{15} \rightarrow$ углеводороды C_6-C_{12}	Моторные топлива	Аморфные и кристаллические алюмосиликаты
6. Изомеризация Бутан \rightarrow изобутан	Изобутан	Алюмосиликаты; AlCl_3 ; фосфаты
7. Алкилирование углеводородов $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow$ $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \downarrow$ $\quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5$	Кумол для производства фенола	H_3PO_4 на носителе
8. Поликонденсация *		

* В процессах поликонденсации применяют, как правило, жидкие катализаторы, которые здесь не рассматриваются.

Схема реакции	Целевой продукт, процесс	Важнейшие твердые катализаторы
Сложные процессы на бифункциональных катализаторах		
1. Риформинг	Высокооктановый бензин, ароматические углеводороды	Pt на фторированном оксид молибдена на Al_2O_3 ; Cr_2O_3 на Al_2O_3
2. Гидрокрекинг	Дизельное топливо и бензин	Pt; Ni на цеолите; кобальт-молибденный катализатор на Al_2O_3
3. $2C_2H_5OH \rightarrow$ $\rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 +$ $+ H_2 + 2H_2O$	Бутадиен	Смесь ZnO , Al_2O_3 , MgO и других оксидов

Большое значение в жизни современного общества имеют такие продукты химической промышленности, как серная кислота, аммиак и азотная кислота. Почти все отрасли народного хозяйства потребляют эти вещества или же другие химические соединения, полученные с их помощью. Между тем крупномасштабное производство серной кислоты [10, 20], аммиака [10, 21] и азотной кислоты из аммиака [21, 22] стало возможным только благодаря открытию соответствующих катализаторов (см. табл. 1) и разработке способов их применения.

Для синтеза аммиака и процессов гидрирования органических соединений необходим водород, значительную часть которого производят конверсией природного газа (в основном метана) с водяным паром [10, 21]. 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 ($mCO + nH_2$), получаемый при конверсии метана с водяным паром [21], служит сырьем для производства многих ценных продуктов: метанола на цинк-хром-медных катализаторах [18, 21], углсводородов для получения синтетического бензина, синтола и моющих средств с применением железных, кобальтовых, никелевых и других сложных катализаторов [9—11], высших спиртов на промотированных железных катализаторах [18, 21, 23]. Применяя разные катализаторы и варьируя параметры технологического режима, из одного и того же сырья получают разнообразные продукты с различными свойствами.

Большие перспективы открывает применение многокомпонентных полифункциональных катализаторов, дающих возможность одновременно ускорить несколько необходимых в данном процессе реакций [1, 25]. Первым крупномасштабным процессом такого ро-

да было получение бутадиена одновременным дегидрированием и дегидратацией этилового спирта (см. табл. 1). Открытие и разработка этого процесса профессором Лебедевым с сотрудниками было триумфом советской науки и техники. В 1930 г. в Ленинграде был построен опытный завод по производству синтетического каучука из спирта, а с 1932 г. в Советском Союзе началось крупномасштабное производство синтетического каучука. Аналогичное производство освоено в Германии в 1936 г., в США — лишь в 1942 г.

Другой сложный каталитический процесс — риформинг — широко применяют в промышленности с пятидесятих годов. Однако основные реакции, происходящие при риформинге, были открыты советскими учеными Молдавским и Камушер [26], Казанским и Плате [27] еще в 1936 г.

Процессы полимеризации [28] происходят в основном при действии катализаторов или инициаторов. Стереоспецифические катализаторы полимеризации не только возбуждают и ускоряют реакцию, но и направляют ее по пути получения продукта определенного состава и даже определенного строения. Так, применение твердых стереоспецифических катализаторов полимеризации бутадиена позволило получить каучук повышенной механической прочности.

Растет применение катализаторов для очистки технологических и отходящих газов [10, 21, 29, 30]. При этом (см. табл. 1) вредные компоненты превращаются в безвредные вещества или же легко выделяются из газовой смеси.

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

РОЛЬ И МЕСТО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЕ ПРОИЗВОДСТВА

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

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

1. Первичная переработка сырья с получением основных реагентов для каталитического процесса;
2. Очистка реакционной смеси от примесей, засоряющих (пыль) или отравляющих (яды) катализатор;

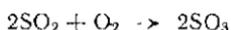
3. Нагнетание газов или транспортировка жидких реагентов в реактор;
4. Подогрев реагентов до температуры катализа;
5. Катализ, обычно сопровождаемый отводом или подводом теплоты;
6. Переработка продуктов катализа в целевые продукты производства.

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

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

Контактное производство серной кислоты. Первая операция — первичная переработка сырья — представляет собой обжиг колчедана в потоке воздуха или сжигание серы с получением газа, содержащего 7—10% SO₂, 8—11% O₂, азот и незначительные по объему примеси огарковой пыли, водяных паров, серного ангидрида, оксида мышьяка, селена и, возможно, фтористого водорода.

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



т. е. имеется избыток кислорода для полного окисления SO₂, но эти газы совершенно непригодны для катализа из-за содержания в них контактных ядов и пыли.

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

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

пылью, которая образуется при коррозии и эрозии газоходов теплообменников и другой аппаратуры.

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

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

В настоящее время катализ осуществляется в основном в полочных аппаратах с пятью фильтрующими слоями катализатора и промежуточными теплообменниками. Осваиваются аппараты кипящего слоя [31, 32], для которых необходим прочный излосостойчивый мелкосферический ванадиевый катализатор (см. стр. 159). Габариты контактных аппаратов не превышают 10% от общего оборудования цеха. Аппараты не требуют сложного обслуживания и могли бы длительное время работать без наблюдения, если бы не изменялись условия подготовки газа в первых четырех операциях и газ был бы очищен от контактных ядов. Таким образом, при совершенной подготовке реакционной смеси основная операция — катализ — требует наименьшего технологического обслуживания.

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

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

Каталитический крекинг тяжелых фракций нефти. Наиболее часто крекингу подвергают фракции нефти, конденсирующиеся при 300—500 °С. Первичная переработка нефти состоит в очистке ее от солей и воды, испарении основных фракций в трубчатых печах и разделении на фракции в ректификационных колоннах. Широко применяемый в крекинге алюмосиликатный катализатор (см. стр. 115) отравляется примесями, которые могут находиться в крекируемом нефтепродукте. Сильное, но обратимое отравление алюмосиликатного катализатора происходит при наличии в сырье азотистых соединений. Необратимо отравляется катализатор соединениями щелочных металлов. Снижают активность катализатора соединения никеля, железа, ванадия и других тяжелых металлов. Для крекинга применяют дистилляты нефти, не содержащей

значительных количеств катализаторных ядов, или же очищают нефть (или крекируемый дистиллят) от сернистых соединений гидрированием

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

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

В таких условиях применение реакторов с неподвижным (фильтрующим) слоем катализатора оказалось нерациональным. Применяют реакторы со взвешенным (кипящим) слоем [11, 13, 31] или же с движущимся катализатором [11], которые обеспечивают непрерывный отвод катализатора на регенерацию и поступление регенерированного катализатора. Регенерацию проводят в аппарате с кипящим или движущимся слоем катализатора, при этом теплоту сгорания кокса используют для двух целей: 1) катализатор нагревается до 600 °С и, таким образом, при поступлении его в реактор компенсируется эндотермический эффект крекинга, 2) топочные газы из регенераторов служат для получения пара. Транспортируется катализатор между реактором и регенератором частично самотеком, а частично пневматически по трубам.

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

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

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Боресков Г. К. Катализ. Ч. 1 и 2. Труды Института катализа. Вып. 2. Новосибирск, Наука, 1971. 267 с.
- 2 Шваб Г. М. Катализ с точки зрения химической кинетики. Л., Госхимиздат, 1934. 220 с.

- 3 *Mitscherlich E* — *Pogg Ann Phys* 1834 Bd 31 N 18 S 273 282
- 4 *Berzelius J* — *Ann Chem Phys* 1836 Bd 3 № 61 S 146—151
- 5 *Рудил Л К, Тейлор А С* Катализ в теории и практике Л, Госхимиздат, 1933 416 с
- 6 Пат 6069 (Англия)
- 7 *Knietsch A* — *Beichte* 1901 Bd 31 S 4069—4115
- 8 *Лукиянов П П, Кртыга А* История химической промышленности СССР М, Изд АН СССР, 1959 464 с
- 9 Каталитические свойства веществ Справочник Под ред Ройтера В А Киев, Наукова Думка 1968 1461 с
- 10 *Мухомов И П, Кузнецов Д А, Авербух А Я и др* Общая химическая технология 3-е изд Т 2 М Высшая школа 1977 286 с
- 11 *Иоффе И И, Писман Л М* Инженерная химия гетерогенного катализа Л, Химия 1972 462 с
- 12 Цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы Труды ГрозНИИ, 1974, вып 27, ч I и II
- 13 *Houdry E* Actes du 2 Congres international de Catalyse Paris 1960
- 14 *Марголис Л Я* Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов 2-е изд Л Химия 1967 363 с
- 15 *Орочко Д И, Судимов А Д, Осипов И Н* Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке М Химия 1971 350 с
- 16 *Жермен Дж* Каталитические превращения углеводородов М, Мир, 1972 308 с
- 17 *Ситтинг М* Процессы окисления углеводородного сырья М, Химия 1970 300 с
- 18 *Лебедев Н Н* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза М, Химия, 1975 736 с
- 19 *Тюрков И Я* Теоретические основы получения бутадиена и изопрена методами дегидрирования Киев Наукова Думка 1973 271 с
- 20 *Амелин А Г* Технология серной кислоты М Химия 1971 495 с
- 21 *Атрощенко В И, Алексеев А М, Засорин А П и др* Курс технологии связанного азота М Химия 1964 383 с
- 22 *Атрощенко В И, Каргин С И* Технология азотной кислоты М, Химия, 1970 494 с
- 23 *Локтев С М, Клименко В Л, Камзолкин В В и др* Высшие жирные спирты М, Химия 1970 280 с
- 24 *Михаил Р, Кырлогану К* Реакторы в химической промышленности Под ред Романкова П Г, Смирнова Н Н Л, Химия 1968 388 с
- 25 *Боресков Г К* — Кинетика и катализ 1976 т 17 № 1 с 45—50
- 26 *Моздавский Б П, Комушер Г Д* — ДАН СССР 1936 т 18 с 343—352
- 27 *Казанский Б А, Платэ А Ф* — *Beichte* 1936 Bd 69 S 954—960, *Казанский Б А, Платэ А Ф* — ЖОХ 1937, т 7, № 2, с 328—334
- 28 *Николаев А Ф* Синтетические полимеры и пластические массы на их основе — М, Л Химия 1976 768 с
- 29 *Семенова Т А, Лейтес Л И, Аксельрод Ю Р и др* Очистка технологических газов М Химия, 1969 252 с
- 30 Исследования гетерогенных каталитических процессов Л, ЛТИ им Ленсовета 1976 103 с
- 31 *Мухомов И П, Анохин В Н, Проскураков В А и др* Катализ в кипящем слое 2-е изд Л, Химия 1978
- 32 *Мухомов И П и др* — Химическая промышленность, 1955 № 8, с 457—461, 1967, № 7, с 517—519, ЖПХ, 1967, т 40, № 11, с 2431—2438

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ
И КАТАЛИЗАТОРАХ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Катализом называется изменение скорости химических реакций или возбуждение их в присутствии веществ — *катализаторов*, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но восстанавливают свой химический состав при окончании каталитического акта [1].

Обычно катализатор многократно вступает в такое взаимодействие, изменяя скорость химической реакции в течение длительного времени и образуя продукты реакции, масса которых может превосходить массу самого катализатора в тысячи и даже миллионы раз. Однако катализатор не может служить беспредельно: в одних процессах его используют непрерывно в течение нескольких лет, в других — лишь несколько минут. Катализ может нарушиться в результате изменения состава и структуры катализатора, происшедшего из-за побочных химических реакций или механических и температурных воздействий. При возбуждении разветвленных цепных реакций, в частности, реакций, приводящих к взрыву, возможно в принципе и однократное участие катализатора в химической реакции.

Катализ называют *положительным*, если скорость реакции увеличивается. *Отрицательный катализ* связан, как правило, с замедленным превращением в продукт промежуточного химического соединения.

Положительный катализ происходит тогда, когда скорость образования промежуточных соединений катализатора с реагентами и дальнейшего превращения их в продукт больше, чем скорость получения продукта некаталитическим путем. Практически катализаторы производят только для положительного катализа, который мы и рассматриваем в этой монографии, называя просто катализом. Энергия Гиббса катализатора до акта катализа и после него неизменна. Поэтому в обратимых реакциях катализатор ускоряет достижение равновесия, но не смещает его.

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

$$\ln K = \Delta F/RT \quad (I. 1)$$

где R — газовая постоянная, $R = 1,987$ кал/(моль·°C) = 8,315 Дж/(моль·°C). Кроме того

$$\Delta F = T\Delta S - \Delta H \quad (I. 2)$$

где ΔS — изменение энтропии системы, Дж/(моль·°C); ΔH — изменение энтальпии, т. е. тепловой эффект реакции, обычно обозначаемый в технологии q_p , Дж/моль.

Ускоряющее действие катализаторов весьма специфично и сильно отличается по эффективности и механизму воздействия от влияния других параметров процесса. Как известно [2], скорость технологического процесса можно повышать, изменяя температуру, давление, концентрацию реагентов, применяя перемешивание реагирующих масс и катализаторов.

Скорость процесса u выражают изменением количества продукта G_n , его концентрации C_n и степени превращения основного исходного вещества x во времени τ . Соответственно уравнение скорости процесса u в проточных реакторах для процессов, протекающих при незначительном осевом (продольном) перемешивании реагентов с продуктами реакции [2, 3], будет иметь вид

$$\frac{dC_n}{d\tau} = \frac{1}{v} \frac{dG_n}{d\tau} = k\Delta C \quad (I. 3)$$

или

$$\frac{dx}{d\tau} = k\Delta C \quad (I. 3a)$$

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

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

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

Сущность ускоряющего действия катализаторов состоит в понижении энергии активации E химической реакции в результате изменения реакционного пути при участии катализатора или вследствие осуществления реакции по цепному механизму при иницирующем действии катализатора [1]. Однако в некоторых типах каталитических реакций одновременно с понижением E происходит уменьшение предэкспоненциального члена k_0 в уравнении Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (1.4)$$

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

Рассмотрим сущность k_0 . Скорость любой реакции зависит от числа эффективных столкновений активированных молекул с обычными, а вероятность соударений — от длительности активации τ_a и концентрации молекул. Было вычислено, что $\tau_a = 10^{-7} \div 10^{-9}$ с, а интервал времени между соударениями составляет $10^{-6} - 10^{-9}$ с; это обеспечивает протекание реакции с нормальной для производственных условий скоростью.

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

Расчеты, проведенные по теории столкновений [1, 4, 5], совпадают с экспериментальными данными лишь для быстрых реакций в узком температурном интервале. В случае медленно текущих реакций получаются большие расхождения, поэтому в уравнение Аррениуса введена дополнительная величина p — пространственный фактор (фактор вероятности), показывающий отклонение значения k действительной реакции от идеальной:

$$k = p Z e^{-E/RT} \quad (1.4a)$$

Здесь Z — число сталкивающихся молекул, равное

$$Z = \delta_A \delta_B \sqrt{8\pi k_B T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (1.5)$$

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

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

Для осуществления реакций с достаточной скоростью в производственных условиях необходимо, чтобы энергия активации была,

как правило, меньше 170 000 Дж/моль основного вещества. Для рентабельного получения некоторых продуктов необходимо снижение E до 40 000 Дж/моль. Между тем ряд важных для народного хозяйства реакций происходит гомогенно лишь при энергиях активации более 200 и даже более 300 кДж/моль. В частности, к таким реакциям относятся окисление диоксида серы и аммиака, т. е. реакции, определяющие возможность производства серной [6] и азотной [7] кислот.

Применение катализаторов дает возможность понизить E до значений менее 170 кДж/моль. Так, при гомогенном окислении SO_2 без катализатора $E > 280$ кДж/моль, на платиновом катализаторе $E < 70$ кДж/моль и на ванадиевом $E \approx 90$ кДж/моль SO_2 . При окислении аммиака на платиновом катализаторе $E = 34$ кДж/моль NH_3 , вследствие чего общая скорость процесса определяется скоростью диффузии аммиака и кислорода к поверхности катализатора. Для ферментативных реакций, как правило, $E = 35 \div 50$ кДж/моль.

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

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

Так, реакция синтеза ($A + B \rightarrow AB$) в присутствии катализатора K может идти через следующие элементарные стадии:



На рис. 1 показано изменение энергии реагирующей системы для указанной реакции. Если E — энергия активации некаталитической реакции, $E_{\text{кат}}$ — энергия активации каталитической реакции, e_1 и e_2 — энергии активации промежуточных стадий (а) и (б), то при $E_{\text{кат}} < E$ — катализ положительный.

Таким образом, *активность катализатора* можно характеризовать энергией активации каталитической реакции. Однако такая мера неудобна вследствие экспоненциальной и обратной зависимостей скорости реакции от энергии активации. В качестве *меры активности катализаторов* (A_1) применяют разность скоростей химических реакций в присутствии катализатора $u_{\text{кат}}$ и без него и

с учетом доли объема реакционного пространства $\Phi_{\text{кат}}$, занимаемого катализатором и недоступного для реагирующих веществ [1,9]:

$$A_1 = u_{\text{кат}} - u(1 - \Phi_{\text{кат}}) \quad (1.6)$$

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

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

$$A_2 = \frac{k_{\text{кат}}}{k} \frac{k_0 \text{кат} e^{-E_{\text{кат}}/RT}}{k_0 e^{-E/RT}} = \frac{k_0 \text{кат}}{k_0} e^{-\Delta E/RT} \quad (1.7)$$

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

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k} = e^{\Delta E/RT} \quad (1.7a)$$

Уравнения (1.7) и (1.7а) можно применять для сравнения скоростей с некаталитическим при постоянстве

Рис. 1. Изменение энергии реагирующей системы при некаталитической (кривая 1) и каталитической (кривая 2) реакциях.

катализаторного процесса движущей силы реакции.

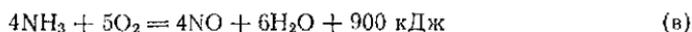
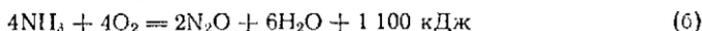
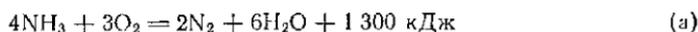
В уравнениях (1.7) и (1.7а) снижение энергии активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической равно:

$$\Delta E = E - E_{\text{кат}} \quad (1.8)$$

Действие катализаторов весьма специфично. Многие из них могут ускорять только одну реакцию, т. е. являются *индивидуально специфичными*. Известны катализаторы, обладающие *групповой специфичностью*, а также пригодные для многих реакций. Так, натриевый катализатор полимеризации бутадиена индивидуально специфичен. Металлический никель ускоряет реакции гидрирования, но не окисления, тогда как V_2O_5 — хороший катализатор реакций окисления, но не гидрирования — эти контакты обладают групповой специфичностью. Примером универсальных контактов окислительно-восстановительного действия может служить платина, ускоряющая разнообразные реакции, в том числе гидрирования и окисления.

Избирательный (селективный) катализ — это катализ, при котором катализатор ускоряет только одну целевую реакцию из нескольких возможных, что позволяет проводить процесс при пониженной температуре, подавляя таким образом другие реакции. Из одних и тех же исходных веществ в ряде случаев можно полу-

чить различные продукты ввиду протекания нескольких параллельных реакций или последовательного превращения веществ. Примером избирательного действия катализатора является процесс окисления аммиака, где возможны три параллельные реакции:



В присутствии платины реакция (в) протекает почти полностью, в то время как параллельные направления (а) и (б), более выгодные термодинамически, подавляются.

Если для двух последовательных реакций ($A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$) $k_1 \approx k_2$, то концентрация C исходного реагента A (рис. 2) изменяется по спадающей кривой, концентрация промежуточного продукта B проходит через максимум, концентрация конечного продукта D соответствует S-образной кривой. Когда возникает необходимость получения в качестве целевого продукта вещества B , применяют селективный катализатор, избирательно повышающий k_1 . Тогда максимум кривой B повышается и смещается влево, а селективность процесса увеличивается.

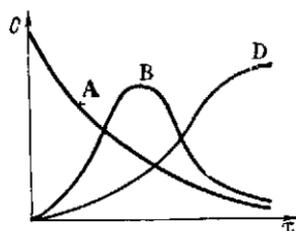


Рис. 2. Изменение концентрации C от времени t для исходного реагента A , промежуточного продукта B и конечного продукта D реакции $A \rightarrow B \rightarrow D$.

Избирательность действия катализатора $I_{\text{кат}}$ равна скорости образования целевого продукта, деленной на суммарную скорость превращения основного исходного реагирующего вещества по всем направлениям [1, 10]

$$I_{\text{кат}} = \frac{dG_{\text{ц}}}{\frac{v_{\text{п}}}{v_{\text{н}}} [-dG_{\text{н}}]} \quad (\text{I. 9})$$

где $v_{\text{п}}/v_{\text{н}}$ — отношение стехиометрических коэффициентов при образовании продукта из основного исходного вещества; $G_{\text{ц}}$ — количество целевого продукта; $G_{\text{н}}$ — количество исходного вещества.

Общую (интегральную) селективность действия катализатора можно выразить отношением количества основного исходного вещества, превратившегося в целевой продукт $G_{\text{ц}}$, к общему количеству $G_{\text{н}}$ исходного вещества, вступившего во все реакции

$$I_{\text{кат}} = \frac{G_{\text{ц}}}{G_{\text{н}}} = \frac{G_{\text{ц}}}{G_{\text{ц}} + G_{\text{поб}}} \quad (\text{I. 10})$$

где $G_{\text{поб}}$ — количество исходного вещества, вступившего в побочные реакции,

Селективность зависит от состава реакционной смеси, температуры, давления и степени перемешивания реагентов и продуктов реакции. Селективность, как правило, снижается с увеличением времени контакта реагентов с катализатором, особенно для реакций, в которых целевой продукт является промежуточным в цепи последовательных превращений.

По фазовому состоянию реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на *гомогенные* и *гетерогенные*. В особую группу выделяют *микроретерогенные* и *ферментативные* (биохимические) каталитические процессы, очень распространенные в природе и применяемые в промышленном масштабе для производства спиртов, кормовых белков, органических кислот, а также при обезвреживании сточных вод.

При гомогенном катализе [1, 11] катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе (газовой или жидкой), при гетерогенном [5, 12] — в разных фазах. Возможны в принципе следующие бинарные системы [2]

Реагенты	Г	Ж	Г	Ж	Ж	Г	Т	Т	Т
Катализатор	Т	Т	Ж	Ж	Г	Г	Ж	Т	

где Т — твердое; Ж — жидкое; Г — газообразное состояния.

Нередко реагирующая система гетерогенного каталитического процесса складывается из трех фаз в различных сочетаниях, например, реагенты могут быть в газовой и жидкой фазе, а катализатор — в твердой.

Наиболее широкое применение в промышленности нашли гетерогенные процессы на твердых катализаторах. Разновидностью гетерогенного катализа является *гетерогенно-гомогенный* катализ, где роль твердого катализатора заключается в образовании активных частиц (атомов или радикалов) из молекул реагентов. Радикалы переходят с поверхности катализатора в объем и возбуждают цепную реакцию.

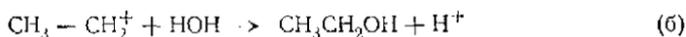
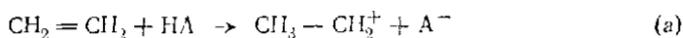
По типам реакций катализ делится на *окислительно-восстановительный* и *кислотно-основной* (см. табл. 1).

В реакциях, протекающих по окислительно-восстановительному механизму [4], промежуточное взаимодействие с катализатором сопровождается гомолитическим разрывом двухэлектронных связей в реагирующих веществах и образованием связей с катализатором по месту неспаренных электронов последнего. Типичными катализаторами окислительно-восстановительного взаимодействия являются металлы и оксиды металлов переменной валентности.

Кислотно-основные каталитические реакции протекают в результате промежуточного протолитического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором или взаимодействия с участием неподеленной пары электронов (гетеролитический катализ). Гетеролитические реакции протекают с таким разрывом ковалентной связи, при котором, в отличие от гомолитических реакций, электронная пара, осуществляющая связь, целиком или частично остается у одного из атомов или группы атомов. Каталитическая ак-

тивность должна зависеть от легкости передачи протона реагенту (кислотный катализ) или отрыва протона от реагента (основной катализ) в первом акте катализа.

По кислотно-основному механизму протекает гидратация этилена с участием кислотного катализатора HA (H_3PO_4 или H_2SO_4):



На стадии (а) катализатор служит донором протона, на стадии (в) — регенерируется.

По кислотно-основному механизму протекают каталитические реакции гидролиза, гидратации и дегидратации, полимеризации, поликонденсации, крекинга, алкилирования, изомеризации и др. Типичные катализаторы кислотно-основного взаимодействия — кислоты и основания. Активными катализаторами являются соединения бора, фтора, алюминия, кремния, фосфора, серы и других элементов, обладающих кислотными свойствами, или соединения элементов первой и второй групп периодической системы, обладающих основными свойствами.

Для гетерогенного катализа газов применяют труднолетучие основания, кислоты (например, H_2SO_4 , H_3PO_4), соли, которые наносят на пористые зерна носителей. Типичными катализаторами являются также кислотные или амфотерные оксиды (SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и др.). Для некоторых сложных процессов (например, риформинга) необходимы катализаторы, обладающие *полифункциональными свойствами*, которые способны вести катализ как по окислительно-восстановительному, так и по кислотно-основному механизмам [1, 3].

Окислительно-восстановительные и кислотно-основные реакции можно рассматривать по *радикальному механизму*, согласно которому образующаяся при хемосорбции прочная связь молекула — решетка катализатора способствует диссоциации реагирующих молекул на радикалы. При гетерогенном катализе свободные радикалы, мигрируя по поверхности катализатора, образуют нейтральные молекулы продукта, которые десорбируются. В случае гетерогенно-гомогенного катализа образующиеся радикалы переходят в свободный объем, где и продолжается цепная реакция [3, 5, 13].

Некоторые реакции ускоряются вследствие каталитического действия веществ, образующихся в результате реакции. Это явление называется *автокатализом*.

Рассмотренное выше деление каталитических процессов по механизму собственно каталитической реакции на окислительно-восстановительные и кислотно-основные должно быть дополнено делением по механизму процесса в целом.

Область протекания каталитического процесса определяется его наиболее медленной стадией или совокупностью стадий, близких по скорости.

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

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

1. Эффективная внешняя диффузия реагирующих веществ из ядра потока к поверхности зерен катализатора. При этом коэффициент эффективной диффузии D_e складывается из коэффициентов нормальной (молекулярной) диффузии D и турбулентной (конвективной) диффузии D_T [14]. Последний называют также коэффициентом перемешивания, так как D_T действительно выражает конвективный перенос вещества, вызванный турбулентным движением потока в слое катализатора. В производственных аппаратах обычно преобладает турбулентная диффузия.

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

3. Активированная (химическая [15]) адсорбция одного или нескольких реагирующих компонентов на поверхности катализатора с образованием поверхностного химического соединения (см. рис. 1).

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

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

6. Диффузия продукта в порах зерна катализатора.

7. Диффузия продукта от поверхности зерна.

Каждая из стадий каталитического процесса должна обладать энергией активации, значительно меньшей, чем энергия активации гомогенной реакции. В противном случае протекание процесса каталитическим путем может оказаться энергетически невыгодным.

Общая скорость гетерогенного каталитического процесса определяется относительными скоростями отдельных стадий и может лимитироваться наиболее медленной из них. Иногда скорость всего процесса определяют химические превращения на поверхности катализатора, а иногда — диффузионные переносы веществ [16]. Говоря о стадии, лимитирующей процесс, мы предполагаем, что остальные стадии протекают настолько быстро, что в каждой из них практически достигается равновесие; следовательно, полное изменение энергии Гиббса в них должно быть близко к нулю [17]. Скорости отдельных стадий определяются параметрами технологического режима.

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

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

$$k = f(k_1, k_2, k_{\text{поб}}, \dots, D_n, D'_n, D_n, \dots) \quad (1.11)$$

где $k_1, k_2, k_{\text{поб}}$ — константы скоростей прямой, обратной и побочной реакций; D_n, D'_n, D_n — коэффициенты диффузии исходных веществ и продукта, определяющие значение k во внешне- или внутридиффузионной области процесса.

В кинетической области k не зависит от D_n, D'_n и D_n .

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

$$u = k_0 e^{-E/RT} \nu \Delta p P^n \beta_0 \quad (1.12)$$

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

Механизм химических стадий определяется природой реагирующих веществ и катализатора. Так, при взаимодействии двух или более веществ поверхность катализатора может адсорбировать не все, а лишь одно из них [стадия (а), см. стр. 21]. В этом случае следующим этапом каталитического акта является образование активного комплекса на поверхности катализатора при взаимодействии адсорбированной молекулы с налетающими из реакционной среды молекулами другого реагента. Таким образом в изложенном выше механизме катализа появляется еще одна стадия.

Теоретическое рассмотрение кинетики гетерогенных процессов показало, что скорость реакции может контролироваться образованием заряженного активированного комплекса [18]. В этих случаях зарядение поверхности катализаторов под действием каких-либо факторов, например хемосорбции, должно оказывать существенное влияние на протекание реакции. Так, исследование [23] зарядения поверхности некоторых оксидных катализаторов (SnO_2 — Sb_2O_5 ; SnO_2) при адсорбции смесей пропилена и кислорода показало различие во взаимном влиянии реагентов. Взаимное влияние C_3H_6 и O_2 различно на катализаторе мягкого (SnO_2 — Sb_2O_5) и глубокого (SnO_2) окисления. На первом катализаторе адсорбированный кислород усиливает последующую хемосорбцию пропилена, на втором — адсорбированный пропилен усиливает последующую хемосорбцию кислорода [19, 20].

В кинетической области протекают главным образом процессы на малоактивных катализаторах мелкого зертнения с крупными порами при турбулентном течении потока реагентов, а также при низких температурах, близких к температуре зажигания катализатора. Однако для реакций в жидкостях переход в кинетическую область может происходить и с повышением температуры, вследствие снижения вязкости жидкости. Известно [23], что коэффициент диффузии компонента в жидкости $D_{ж} = a/\mu$, где a — коэффициент, зависящий от других параметров [см. уравнение (I.17)]; μ — динамическая вязкость. Следовательно, повышение температуры и соответственно снижение μ ведут к ускорению диффузии. С повышением температуры уменьшается также степень ассоциации, сольватации, гидратации молекул реагентов в растворах, что приводит к росту коэффициентов диффузии и соответственно к переходу из диффузионной области в кинетическую. Для реакций, общий порядок которых выше единицы, характерен переход из диффузионной области в кинетическую при значительном понижении концентрации исходных реагентов.

Во *внешнедиффузионной области* протекают прежде всего процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих быструю реакцию и достаточный выход продукта за время контакта реагентов с катализаторами, измеряемое долями секунды. В этом случае нецелесообразно применять пористые зерна с высокоразвитой внутренней поверхностью, а нужно стремиться развить наружную поверхность катализатора. Так, при окислении аммиака на платине последнюю применяют в виде тончайших стоек (см. гл. III, стр. 179), содержащих более тысячи переплетений платиновых проволочек на 1 см² площади сетки. Серебряные сетки или мелкие частицы (крупинки) серебра применяют при окислении метанола в формальдегид.

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

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

$$u = \frac{dG}{d\tau} = - D_a S \frac{dC}{dZ} \quad (\text{I.13})$$

где G — количество вещества, перенесенного за время τ в направлении Z , перпендикулярном к поверхности зерна катализатора при концентрации C диффундирующего компонента в ядре потока реагентов; S — свободная внешняя поверхность зерен (гранул, проволочек) катализатора; dC/dZ — градиент концентрации.

Предложено большое число способов и уравнений для определения коэффициентов диффузии веществ в различных средах [21—23]. Для расчета коэффициента молекулярной диффузии в газовой среде Кафаров [21] рекомендует полуэмпирическое уравнение Арнольда [22], которое дает отклонение от опытных данных не более 21%. Другие уравнения [21, 23, 24] дают большие отклонения.

Для бинарной смеси веществ А и В по Арнольду

$$D = \frac{0,00837T^{1/2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2 (T + C_{A+B})} \quad (I. 14)$$

где T — температура, К; M_A , M_B , v_A , v_B — молярные массы (г/моль) и молярные объемы (см³/моль) веществ А и В соответственно; P — общее давление (0,1 мПа); C_{A+B} — константа Сесерленда.

Константа Сесерленда равна

$$C_{A+B} = 1,47\varphi (T_A T'_B)^{0,5} \quad (I. 15)$$

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

$$\varphi = 8 \frac{(v_A v_B)^{0,5}}{v_A + v_B} \quad (I. 16)$$

Для газов А и В с близкими значениями v_A , v_B можно принимать $\varphi = 1$; при значительной разности между v_A и v_B $\varphi < 1$. Значения v_A и v_B можно определить опытным путем или рассчитать по атомным объемам [21, 25].

Коэффициент диффузии в жидких средах $D_{ж}$ (м²/с) можно определить по формуле [21, 26]

$$D_{ж} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(x_a M)^{1/2} T}{\mu v^{0,6}} \quad (I. 17)$$

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

Параметр x_a имеет следующие значения:

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

Для расчета $D_{ж}$ применяют и другие уравнения [2, 21, 24]. Следует отметить, что $D = 10^4 \div 10^5 D_{ж}$; если обычно $D = 0,1-1,0$ см²/с, то $D_{ж} = 1$ см²/сутки. Отсюда следует, что принудительное перемешивание в жидких средах особенно необходимо.

Коэффициенты турбулентной диффузии можно ориентировочно оценить совместным решением второго закона Фика с

гидродинамическими уравнениями Навье — Стокса и неразрывности потока [23]. Практически в работающих реакторах всегда происходит перемешивание [27], поэтому наиболее точно суммарный коэффициент диффузии D_3 , или же количество G диффундирующего вещества определяют опытным путем, а затем опытные данные переносят на моделируемый процесс с помощью критерияльных уравнений.

Во внутридиффузионной области, т. е. когда общая скорость процесса лимитируется диффузией реагентов в порах зерна катализатора, существует несколько путей ускорения процесса. Можно уменьшать размеры зерен катализатора и соответственно путь молекул до середины зерна; это возможно, если одновременно переходят от фильтрующего слоя катализатора к кипящему. Можно изготовить для неподвижного слоя крупнопористые катализаторы, т. е. уменьшая размеры зерен во избежание роста гидравлического сопротивления, но при этом неизбежно уменьшится внутренняя поверхность и соответственно понизится интенсивность работы катализатора по сравнению с мелкозернистым тонкопористым. Можно применять кольцеобразную контактную массу с небольшой толщиной стенок. Наконец, можно готовить бидисперсные [16] или полидисперсные (мультидисперсные) [28, 29] катализаторы, в которых крупные поры являются транспортными путями к высокоразвитой поверхности, создаваемой тонкими порами малой длины (глубины).

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

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

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

$$\tau = l^2/2D_3 \quad (1.18)$$

Эффективный коэффициент диффузии в порах определяют приблизительно в зависимости от соотношения размеров пор и длины свободного пробега молекул. В газовых средах при длине свободного пробега молекулы компонента λ , меньшей эквивалентного диаметра поры $d = 2r$ ($\lambda < 2r$), принимают, что в порах происходит нормальная молекулярная диффузия, и вычисляют $D_3 = D$ по формуле (1.14) или другим формулам [21--23].

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

$$D_K = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1.19)$$

где r — поперечный разрез (радиус) поры.

При $\lambda = 2r$

$$D_s = D(1 - e^{-2r/\lambda}) \quad (1.20)$$

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

Все приведенные выше формулы [(1.14) — (1.20)] применяют не только для вычисления абсолютных значений D_s , но и для оценки влияния основных параметров технологического режима (входящих в эти формулы) на скорость процесса. Во многих каталитических процессах с изменением состава реакционной смеси и других параметров процесса может меняться механизм катализа, а также состав и активность катализатора, поэтому необходимо учитывать возможность изменения характера и скорости процесса даже при относительно небольшом изменении его параметров [1, 5, 30].

Ввиду трудности определения константы скорости процесса в данных конкретных условиях как функции частных констант и коэффициентов диффузии [см. уравнение (1.11)], особенно в переходной области, т. е. при сопоставимых скоростях химических и диффузионных стадий, в практике предпочитают определять общую константу скорости k опытным путем и затем рассчитывать скорость процесса по уравнениям типа (1.3) и (1.3а) или (1.12).

АКТИВНОСТЬ КОНТАКТНЫХ МАСС

Каталитическая активность характеризуется изменением скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора [1, 31]. В зависимости от условий и поставленных задач активность выражают энергией активации, разностью скоростей реакций [см. уравнение (1.6)] и отношением констант скоростей каталитической и некаталитической реакций [см. уравнения (1.7) и (1.7а)].

Для сравнения активности катализатора в какой-либо реакции при различных условиях используют в качестве меры активности интенсивность процесса на данном катализаторе, выражаемую количеством продукта G_n , получаемого за 1 ч с единицы объема катализатора v [1. 3]:

$$A = \frac{G_n}{v\tau} \quad (1.21)$$

Количество продукта можно также относить к единице массы катализатора $G_{\text{кат}}$ или работающей поверхности S ; в последнем случае получают удельную активность [1, 3, 31]

$$A = \frac{G_{\text{п}}}{G_{\text{кат}}\tau} \quad (\text{I. 22})$$

$$A_{\text{уд}} = \frac{G_{\text{п}}}{S\tau} = \frac{G_{\text{п}}}{S_{\text{уд}}\sigma\tau} \quad (\text{I. 22a})$$

где $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность, м^2 на 1 м^3 катализатора.

Сравнение активности различных катализаторов в данном каталитическом процессе при избранных стандартных условиях $[(C, t, P, \omega, \tau) = \text{const}]$ часто проводят по степени превращения основного исходного вещества x [6, 8]. При любом ее выражении каталитическая активность определяется свойствами всей взаимодействующей системы, включающей катализатор и реакционную смесь.

Активность катализатора для процессов, протекающих в кинетической области, определяется прежде всего природой реагирующих веществ и специфичностью катализатора, т. е. активность катализатора в процессе соответствует его активности в химической реакции. Однако в тех случаях, когда скорости химических и диффузионных стадий каталитического процесса сопоставимы, активность катализатора по отношению к процессу уже не совпадает с активностью его в химической реакции, не осложненной диффузией. Для такого процесса константа скорости зависит от коэффициентов диффузии из ядра потока к поверхности зерна и внутри пор зерна [см. (I. 11)].

В результате для химического процесса общая активность может быть функцией многих параметров технологического режима и физических свойств катализатора [3]

$$A = f(C_{\text{кат}}, C_{\text{а}}, C_{\text{н}}, C'_{\text{н}}, \dots, C_{\text{п}}, C_{\text{прим}}, T, P, S_{\text{уд}}, d_{\text{з. ср}}, r_{\text{э}}, \omega, M_{\text{н}}, M'_{\text{н}}, \dots, M_{\text{п}} \dots) \quad (\text{I. 23})$$

где $C_{\text{кат}}$, $C_{\text{а}}$, $C_{\text{н}}$, $C'_{\text{н}}$, $C_{\text{п}}$, $C_{\text{прим}}$ — концентрации катализатора, активатора, исходных веществ, продукта, примесей соответственно; T — температура; P — давление; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность катализатора; $d_{\text{з. ср}}$ — средний размер (диаметр) зерна; $r_{\text{э}}$ — эквивалентный радиус пор; $M_{\text{н}}$, $M_{\text{п}}$ — молекулярные массы исходных веществ и продукта соответственно; ω — линейная скорость потока реагентов.

В практических случаях большая часть независимых переменных, входящих в функциональную зависимость (I. 23), остается неизменной или же изменяется настолько, что не влияет на активность катализатора. Однако каждая независимая переменная при значительном изменении условий может сказаться на активности катализатора.

Концентрация катализатора $C_{\text{кат}}$ влияет на активность при гомогенном катализе в соответствии с кривой 1 (рис. 3). Кинетиче-

ское уравнение суммарной каталитической реакции синтеза $A + B + K \rightleftharpoons AB + K$ имеет вид

$$u = kC_A C_B C_{\text{кат}}^m \quad (I. 24)$$

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

В контактных аппаратах гетерогенного катализа всегда имеется такой избыток катализатора в расчете на количество реагента А, одновременно находящегося в реакционном объеме, что можно принять $m = 0$. Однако концентрация каталитически активного вещества в контактной массе влияет соответственно уравнению (I. 24)

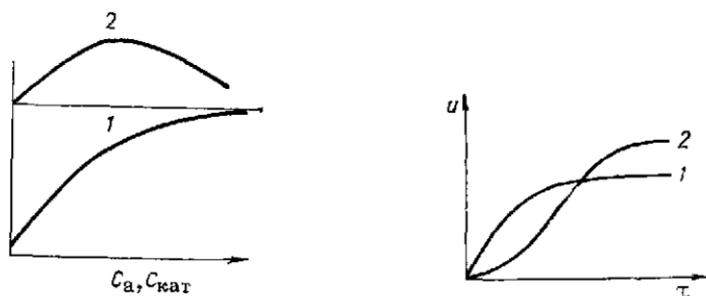


Рис. 3. Влияние концентрации катализатора $C_{\text{кат}}$ (кривая 1) и активатора C_a (кривая 2) на константу скорости каталитической реакции.

Рис. 4. Изменение скорости во времени для обычной (кривая 1) и автокаталитической (кривая 2) реакций.

Концентрация активатора C_a имеет значение в гомогенном и в гетерогенном катализах (рис. 3, кривая 2). Избыток активатора при гетерогенном катализе может вызвать экранирование собственно катализатора в зернах контактной массы.

Значительное изменение концентрации исходных веществ C_n, C'_n может привести к замене одного лимитирующего этапа процесса другим. Соответственно изменится и вид кинетического уравнения. Так, в реакциях окисления органических примесей кислородом воздуха при большом избытке кислорода, общая скорость процесса u не зависит от концентрации кислорода C_{O_2} , а при недостатке кислорода — пропорциональна ей. Кроме того, значительное изменение концентрации может привести к появлению нового химического соединения реагента с катализатором, дающего отдельную кристаллическую фазу, как правило, каталитически неактивную. Например, при окислении SO_2 в SO_3 на оксидованадиевом катализаторе сильное повышение концентрации сернистого ангидрида приводит к образованию кристаллов сульфата ванадила $VOSO_4$. Энергия активации реакции при этом возрастает более чем в 2 раза.

Повышение концентрации продукта C_n обычно тормозит общую скорость реакции, так как при этом сдвигается адсорбционное равновесие и увеличивается поверхность катализатора, занятая продуктом. При катализе на пористых зернах катализатора возрастание концентрации продукта увеличивает внутреннее и внешние диффузионные торможения. Сильное повышение концентрации продукта для некоторых реакций приводит к отравлению контакта. В автокаталитических процессах появление продукта и рост его концентрации ускоряет реакцию (рис. 4).

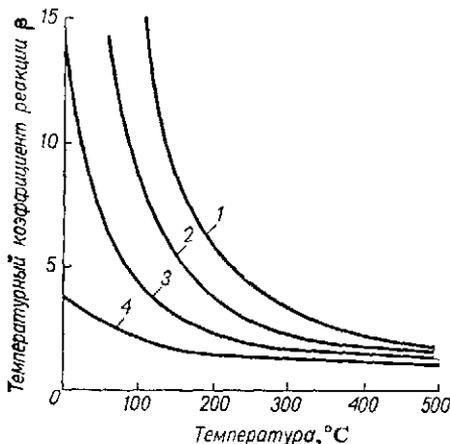


Рис. 5. Зависимость температурного коэффициента реакции от температуры и энергии активации:

Е. Дж/моль: 1—336; 2—252; 3—168; 4—84.

Повышение концентрации примесей $C_{\text{прим}}$ всегда снижает скорость реакции, однако градиент этого снижения в присутствии инертных по отношению к катализатору примесей невелик, в то время как незначительное содержание контактных ядов вызывает падение активности в несколько раз (см. гл. II, рис. 43).

Температура среды T оказывает значительное влияние на скорость процесса, протекающего как в кинетической, так и в диффузионной областях. Температура в кинетической области влияет на константу скорости согласно уравнению Аррениуса (I. 12).

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

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{I. 25})$$

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

В диффузионной области k является функцией коэффициента диффузии.

Молекулярная диффузия зависит от температуры

$$D = a_1 T^n \quad (\text{I. 26})$$

где $n = 1,5 \div 2,2$ [23].

В области диффузии Кнудсена

$$D_K = a_2 T^{0,5} \quad (\text{I. 27})$$

При постоянстве всех параметров (кроме T), входящих в уравнения (I. 14) и (I. 19), размерные коэффициенты a_1 и a_2 также постоянны. Температурный коэффициент скорости процесса

$$\beta_T = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (\text{I. 28})$$

в кинетической области изменяется в зависимости от температуры и энергии активации (рис. 5). В диффузионной области величина β_T в несколько раз меньше, чем в кинетической. При обычных температурах диффузионный температурный коэффициент $\beta_{dT} = 1,1 \div 1,8$.

Повышение давления в газовой среде влияет на активность так же, как и повышение концентрации реагентов. При повышении давления может измениться порядок реакции. Коэффициент молекулярной диффузии, согласно уравнению (I. 14), обратно пропорционален давлению, а D_K не зависит от давления [см. уравнение (I. 19)].

Ряд каталитических синтезов проводят при повышенном и высоком давлениях главным образом с целью смещения равновесия в сторону продукта. При этом давление влияет и на кинетику [32].

Структурные характеристики катализатора ($S_{уд}$, $d_{з. ср.}$, $r_э$) влияют на его активность очень сильно. Их совокупное воздействие показано на рис. 6. Горизонтальные части линии соответствуют кинетической области, кривые участки критических диаметров $d_{кр}$ — переходу от кинетической к диффузионной области, наклонные — внутридиффузионной. При малых размерах зерен катализ протекает в кинетической области, при этом

$$A = a_3 S_{уд} \quad (\text{I. 29})$$

где a_3 — коэффициент, зависящий от параметров функции (I. 23).

Для монодисперсных катализаторов

$$S_{уд} = a_4 / r_э^m \quad (\text{I. 30})$$

где $m \approx 1$.

Поэтому в кинетической области более активны тонкопористые катализаторы. Однако при увеличении размера зерна внутридиффузионное торможение для тонкопористых катализаторов ($r_э'$) начинается раньше, чем для крупнопористых ($r_э''$), т. е. $d'_{кр} < d''_{кр}$ (см. рис. 6). Во внутридиффузионной области более высокую активность могут проявлять крупнопористые катализаторы, так как

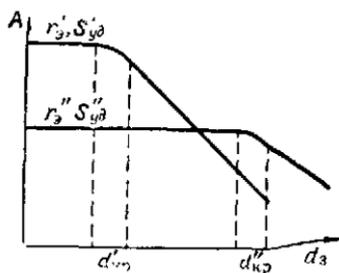


Рис. 6. Зависимость активности катализатора от размера зерен при разных размерах пор ($r_э' < r_э''$; $S_{уд}' > S_{уд}''$).

$$A = a_5 r_э^m \quad (\text{I. 31})$$

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

Молекулярные массы исходных веществ $M_n, M'_n \dots$ и продуктов M_p имеют определяющее влияние на активность катализатора во внешне- и особенно во внутридиффузионных областях, т. е. когда, согласно уравнениям (I. 13), (I. 14) и (I. 19), $k = b_1 D$ и $D = b_2 / \sqrt{M}$ [b_1 и b_2 — размерные коэффициенты, зависящие от ряда параметров уравнений (I. 14) и (I. 19)].

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

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

$$V = V_c / v \quad (I. 32)$$

Определение активности отдельных катализаторов усложняется тем, что она может изменяться в течение процесса под влиянием температуры и среды.

Взаимодействие между катализатором и средой не ограничивается влиянием катализатора на реагенты, а, как отмечено выше, имеется и обратная связь между средой и катализатором. Строго можно лишь говорить о каталитической активности всей системы в целом, включающей контактную массу и реакционную смесь [1—3, 33]. В катализаторе под влиянием среды могут изменяться: состояние поверхности; структурные характеристики контактной массы; химический состав и, следовательно, свойства всего объема катализатора без образования новых фаз (растворение кислорода, водорода, азота); химический состав с образованием новых фаз (образование оксидов металлов в реакциях окисления, сульфатов при окислении SO_2 в SO_3).

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ

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

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

Каталитические процессы в газах

Большую часть вырабатываемых катализаторов применяют в настоящее время для ускорения реакций в газовой (или паровой) среде. Каталитические процессы в газах проводят при самых различных параметрах технологического режима и соответственно разнообразных требованиях к физическим свойствам применяемых катализаторов: прочности, пористости, термостойкости, размерам и форме частиц и т. п.

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

По тепловому эффекту процессы делятся на экзо- и эндотермические [2].

Экзотермические процессы, происходящие с выделением теплоты, характеризуются наличием оптимальной температуры, соответствующей максимальному выходу продукта. Как показано на рис. 7, при постоянстве времени контакта газа с катализатором t , давления P и концентраций исходных веществ C_{H} , C'_{H} выход продукта при возрастании температуры t сначала повышается, а затем, вследствие смещения равновесия в сторону исходных веществ, снижается, обязательно проходя через максимум, соответствующий оптимальной температуре. В некоторых каталитических процессах при повышении температуры начинаются побочные реакции, и выход целевого продукта необратимо снижается значительно сильнее, чем по причине обратной реакции. Так происходит, например, при синтезе метанола и высших спиртов.

Эндотермические процессы характеризуются монотонным возрастанием выхода продукта при повышении температуры (рис. 8). Однако и в этом случае могут возникнуть побочные реакции; поэтому выход целевого продукта (например, бутадина при каталитическом превращении этилового спирта или бензина в процессе каталитического крекинга) может проходить через максимум, несмотря на то, что основная реакция эндотермическая.

Рациональные производственные температуры обычно ниже оптимальных для экзотермических и значительно ниже наибольших возможных для эндотермических процессов. Это объясняется тем, что при нагревании реагирующих масс уменьшается разность температур между греющими газами (жидкостями) и нагреваемыми реагентами; увеличиваются потери теплоты с отходящими теплоносителями (например, с дымовыми газами, а также через стенки реактора в окружающую среду) (рис. 9). В экзотермических процессах необходимы затраты теплоты на подогрев поступающих в реактор газов до температуры зажигания катализатора, следовательно, весьма важно применять активные катализаторы с

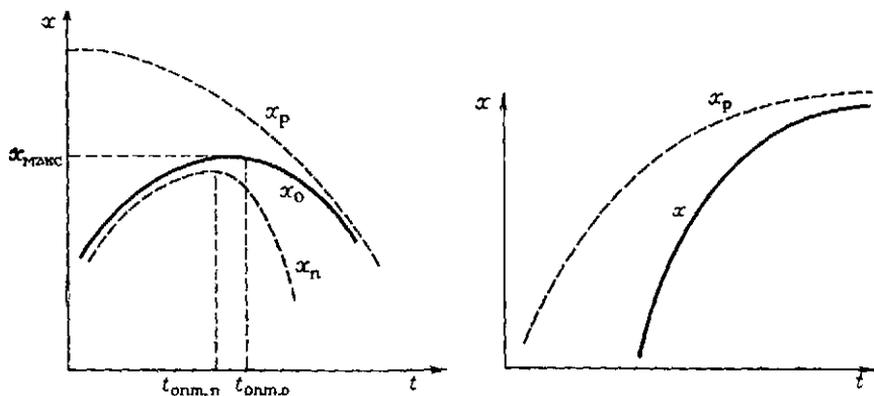


Рис. 7. Влияние температуры на выход продукта экзотермического обратимого процесса.

Выход: x_p — равновесный; x_0 — в обратимом процессе без побочных реакций; x_n — целевого продукта при наличии некаталитических побочных реакций, $(\tau, P, C_{II}, C'_{II}) = \text{const}$.

Рис. 8. Влияние температуры на равновесный (x_p) и действительный (x) выходы продукта эндотермического обратимого процесса $[(\tau, P, C_{II}, C'_{II}) = \text{const}]$.

низкой температурой зажигания $t_{зж}$. В эндотермических процессах поступающие газы необходимо нагревать так, чтобы компенсировать эндотермический эффект, потери теплоты и вывести газы из реактора с температурой $t_k \geq t_{зж}$.

В ряде случаев повышение температуры ограничивается термостойкостью катализатора или реагентов и продуктов реакции. Так, при окислении сернистого ангидрида на ванадиевых катализаторах $t_{зж} = 400 \div 440^\circ\text{C}$, а самая высокая температура процесса составляет 600°C . Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному огрублению структуры и падению активности катализатора. При окислении аммиака на железохромовых катализаторах верхний предел температуры ограничивается $750\text{--}800^\circ\text{C}$. При окислении аммиака на термостойком платиновом катализаторе возможно повышение температуры до 900°C ; дальнейшее уве-

лишение температуры приводит к прогрессивно возрастающей диссоциации аммиака.

Одной из важнейших причин, ограничивающих применение высоких температур в эндотермических процессах, является низкая термостойкость сталей, из которых изготовляют трубы теплообменников-подогревателей. Углеродистые стали деформируются при $t > 400-500^\circ\text{C}$, жаропрочные — при $t > 700^\circ\text{C}$ и лишь дефицитные спецсплавы выдерживают температуру до $800-900^\circ\text{C}$.

По степени смешения исходных веществ с продуктами реакции различают предельные режимы идеального вытеснения и полного (идеального) смешения [2, 33—35], а также промежуточные режимы неполного смешения, характерные для производственных реакторов.

Режим идеального вытеснения характеризуется таким ламинарным течением потока реагентов, при котором любой элемент объема движется по высоте (длине) аппарата параллельно другим элементам, не смешиваясь с предыдущими и последующими элементарными объемами [3]. Время пребывания в реакторе τ для всех молекул одинаково. Время пребывания любой молекулы τ' равно среднему $\tau_{\text{ср}}$

$$\tau' = \tau_{\text{ср}} = \frac{v}{V_c} = \frac{H}{\omega} \quad (\text{I. 33})$$

где v — объем реактора; V_c — расход газовой смеси (жидкости); H — высота реакционного объема; ω — линейная скорость газа (жидкости).

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

$$\tau_{\text{ср. и}} = \tau_{\text{ф}}/\varepsilon \quad (\text{I. 34})$$

где ε — порозность слоя, равная $v_{\text{св}}/v$ ($v_{\text{св}}$ — свободный объем слоя, не занятый зернами катализатора).

К режиму идеального вытеснения приближается процесс в производственных аппаратах с неподвижным (фильтрующим) слоем катализатора при значительной высоте слоя ($H : D_a \geq 2$, где D_a — диаметр аппарата) и не очень больших линейных скоростях газового потока $\omega < 1$ м/с. Два типа таких реакторов представлены на рис. 10. При ламинарном течении газа через любой элементарный объем dv такого реактора или соответствующую ему высоту dH за время dt количество целевого продукта в газовой смеси



Рис. 9. Зависимость затрат теплоты на нагрев реагирующих масс от температуры реакционного объема.

увеличивается на dG_n , соответственно концентрация продукта возрастает на dC_n , а выход его — на dx . Следовательно, скорость процесса равна:

$$u = \frac{dG_n}{d\tau}; \quad u = \frac{dC_n}{d\tau}; \quad u = \frac{dx}{d\tau} \quad (I.35)$$

Принимая во внимание соотношение (I.33), можно также записать:

$$u = V_c \frac{dC_n}{dv} \quad \text{или} \quad u = w \frac{dC_n}{dH} \quad (I.36)$$

В технической литературе используют те или иные выражения скорости [1—5, 27, 33, 34] в зависимости от того, какие из входящих в них величин известны и удобны для применения в определенных условиях [см., например, уравнения (I.3); (I.3a); (VI.2); (VI.3)]. Если измеряют G_n во времени, то наиболее удобна формула:

$$u = \frac{dG_n}{d\tau} = kv \Delta C \quad (I.37)$$

Если реакция в газовой среде протекает с уменьшением объема (синтез) и измеряют расход реакционной смеси V_c , проходящей через аппарат, то формула (I.37) принимает вид:

$$u = - \frac{dV_c}{d\tau} = kv \Delta C \quad (I.37a)$$

Рис. 10. Каталитические реакторы фильтрующего слоя с режимом работы, близким к идеальному вытеснению:

а — однослойный адiabатический; б — трубчатый политермический.

где v — общий или свободный объем слоя катализатора и соответственно $\tau = \tau_f$, или $\tau = \tau_{ср.н}$; k — константа скорости, выражаемая уравнениями (I.4), (I.11), (I.25).

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

$$u = - w \frac{dC_n}{dH} = k \Delta C \quad (I.38)$$

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

$$\Delta C = (C_A - C_A^*)^a (C_B - C_B^*)^b \quad (I.39)$$

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

Ряд обратимых реакций еще недостаточно изучен, и определение общей константы скорости $k = f(k_1, k_2)$ и общей движущей силы ΔC затруднено. Поэтому общую скорость реакции u выражают разностью скоростей прямой u_1 и обратной u_2 реакций

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

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

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

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

Откуда

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

Кинетические уравнения идеального вытеснения применяют для расчета однослойных, многослойных и трубчатых реакторов с фильтрующими слоями катализатора [2, 27, 33, 34], а также для реакторов с организованным (заторможенным) кипящим слоем [3, 36]. Реакторы с движущимся катализатором [2, 37] и с потоком взвеси катализатора [37] обычно рассчитывают также по формулам идеального вытеснения. Кроме того, формулы (1.35) — (1.41) применяют для расчета реакторов периодического действия.

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

$$\tau = C_{A_0} \int_0^x \frac{dx}{kC_A^n} = C_{A_0} \int_0^x \frac{dx}{kC_{A_0}^n (1 - x)^n} \quad (1.43)$$

При неизменной константе k

$$\tau = \frac{1}{kC_{A_0}^{n-1}} \int_0^x \frac{dx}{(1 - x)^n} \quad (1.44)$$

где C_{A_0} — начальная (на входе в реактор) концентрация основного исходного вещества, определяющего скорость реакции.

Режим полного смешения характеризуется столь турбулентным течением потока реагентов, при котором любой элементарный объем реагирующей смеси мгновенно перемешивается со всем содержимым реактора, так как скорость циркуляционных движений

газа (жидкости) по высоте и сечению во много раз больше скорости линейного движения по оси реактора. Время пребывания в реакторе отдельных молекул может теоретически изменяться от нуля до бесконечности и $\tau' \neq \tau_{\text{ср}}$. В реакторах полного смешения температуры и концентрации реагентов во всем реакционном объеме постоянны.

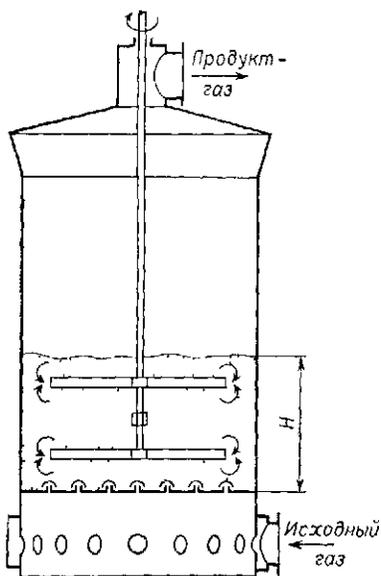


Рис. 11. Каталитический реактор кипящего слоя с мешалкой (изотермический режим).

слоя катализатора ($\tau = aH$), поэтому кинетика и выражается дифференциальными уравнениями типа (I.37), (I.41). Среднее значение концентрации исходного вещества, определяющего ΔC по уравнению (I.39), выражается формулой

$$C_{\text{ср}} = \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{к}}}{2,3 \lg \frac{C_{\text{н}}}{C_{\text{к}}}} \quad (\text{I. 45})$$

где $C_{\text{н}}$ и $C_{\text{к}}$ — начальная (на входе в реактор) и конечная концентрации исходного вещества.

В проточных реакторах приближенно полного смешения реагенты смешиваются с продуктами реакции на весьма малой высоте слоя (за малый промежуток времени). Текущая концентрация исходного вещества постоянна почти по всей высоте слоя и равна конечной $C_{\text{к}}$ (рис 12, б). Следовательно, текущая движущая сила [см. уравнение (I.39)] и степень превращения x являются величинами постоянными, т. е. справедливы следующие равенства:

$$\Delta C = \Delta C_{\text{ср}} = \Delta C_{\text{к}} = \text{const}; \quad x = x_{\text{ср}} = x_{\text{к}} = \text{const} \quad (\text{I. 46})$$

Поэтому скорость процесса при приближении к полному вытеснению можно с достаточной для технических расчетов точностью определить отношениями [ср. с уравнениями (I.35) и (I.36)].

$$u = \frac{G_{\text{п}}}{\tau}; \quad u = \frac{C_{\text{п}}}{\tau}; \quad u = \frac{x}{\tau} \quad (\text{I.47})$$

Кинетические уравнения, аналогичные соотношениям (I.37) и (I.41), будут следующие.

$$u = \frac{G_{\text{п}}}{\tau} = kv \Delta C_{\text{к}} \quad \text{или} \quad \frac{V_{\text{с}}}{\tau} = kv \Delta C_{\text{к}}; \quad u = \frac{x}{\tau} = k(1-x) \quad (\text{I.48})$$

При этом константа скорости окажется иной, чем для идеального вытеснения [ср. с уравнением (I.42)].

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{1-x} \quad (\text{I.49})$$

Значения констант скорости процесса в реакторах смешения, как правило, намного больше, чем в реакторах вытеснения, а дви-

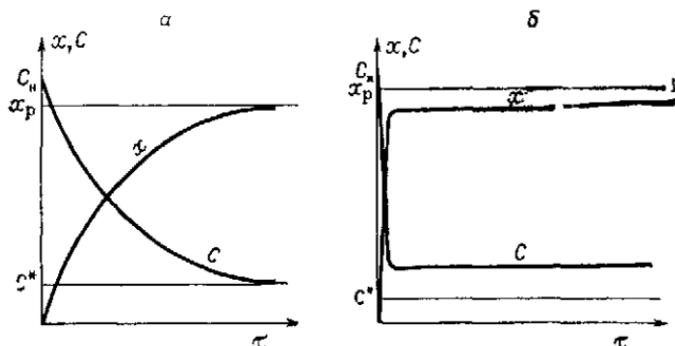


Рис. 12. Зависимость выхода продукта x (степени превращения в продукт основного исходного вещества) и концентрации исходного вещества C от времени для процессов

а — идеального вытеснения; б — полного смешения.

жущая сила процесса (ср. рис. 12, а и 12, б) намного меньше. В реальных аппаратах неполного смешения кривые x и C занимают промежуточное положение между кривыми, представленными на рис. 12, а и рис. 12, б. Развернутое кинетическое уравнение (I.12) пригодно для расчета процесса в реакторах вытеснения и смешения.

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

$$\tau = \frac{C_{A_n} x}{k C_A^n} = \frac{C_{A_n} x}{k C_{A_n}^n (1-x)^n} = \frac{1}{k C_{A_n}^{n-1}} \frac{x}{(1-x)^n} \quad (\text{I.50})$$

Для реакторов с неполным смешением реагентов применяют диффузионную модель, в которой используется характеристическое

уравнение идеального вытеснения с добавлением члена, учитывающего перемешивание согласно второму закону Фика

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = D_3 \frac{\partial^2 C_A}{\partial H^2} \quad (1.51)$$

где D_3 — эффективный коэффициент диффузии, сочетающий молекулярное и конвективное (турбулентное) перемешивание; H — высота кипящего слоя катализатора.

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

В реакторах с неподвижными слоями гидравлическое сопротивление ΔP возрастает по экспоненте с уменьшением зерна катализатора, а в реакторах КС оно не зависит от размера зерна при данной высоте слоя. Поэтому в реакторах КС применяют мелкозернистые катализаторы, что дает возможность полностью использовать внутреннюю каталитическую поверхность. В отличие от реакторов с неподвижным слоем в реакторах КС нет местных перегревов в слое и в зерне (вследствие его малых размеров), температура по высоте слоя постоянна, поэтому требования к термостойкости катализатора понижаются. В реакторах с неподвижным слоем, в особенности в трубчатых (см. рис. 10, б), для устранения местных перегревов или охлаждений желательнее применять катализаторы с повышенной теплопроводностью.

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

По температурному режиму процессы и соответствующие им реакторы делят на адиабатические, изотермические и политермические.

Адиабатические процессы происходят без отвода (или подвода) теплоты из слоя катализатора при ламинарном потоке газа, текущего по принципу идеального вытеснения. В результате температура по высоте слоя изменяется по уравнению адиабаты пропорционально тепловому эффекту реакции q_p , концентрации основного исходного реагента в газовой смеси C_n и степени его превращения x . Уравнение адиабаты в зависимости от известных параметров процесса и задачи расчета выражается различно [2, 27, 38].

Так, для однослойного аппарата, хорошо теплоизолированного снаружи (см. рис. 10, а), применяют следующие уравнения (плюс — для экзотермических процессов, минус — для эндотерми-

ческих)

$$t_k = t_n \pm \frac{Q_p}{G_c \bar{c}} \quad (I. 52)$$

$$t_k = t_n \pm \frac{Q'_p}{G_c \bar{c}} x \quad (I. 53)$$

$$t_k = t_n \pm \frac{q_p C_{и} x}{\bar{c}} \quad (I. 54)$$

$$\Delta t = \lambda_a x \quad (I. 55)$$

где t_n , t_k — начальная и конечная температуры на входе газа в слой катализатора и на выходе из него; Q_p — общее количество

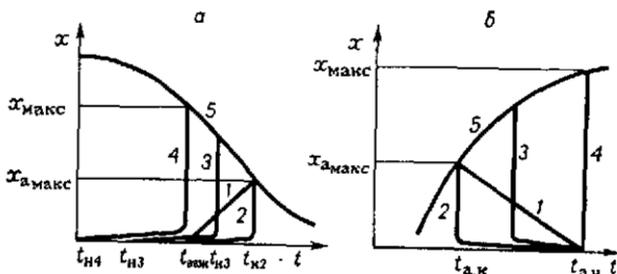


Рис. 13. Температурный режим однослойных изотермических реакторов смешения и адиабатических реакторов вытеснения для обратимых реакций.

а. Экзотермический процесс: 1—адиабата вытеснения; изотермы смешения—2—при $t_k = t_{заж}$, 3—при $t_k > t_{заж}$, 4—при $t_k = t_{заж}$;

б. Эндотермический процесс: 1—адиабата вытеснения; 2—изотерма смешения без подвода теплоты в слой ($t_k = t_{заж}$); 3—изотерма смешения с подводом теплоты при частичной компенсации эндотермического эффекта; 4—изотерма смешения при полной компенсации эндотермического эффекта подводом теплоты; 5—равновесная кривая $x_p = f(t)$.

теплоты, фактически выделившееся в результате экзотермической реакции (+) или необходимое для компенсации эндотермических процессов (—); Q'_p — общее количество теплоты реакции при полном превращении основного исходного вещества ($x = 1$); G_c — количество реакционной смеси; \bar{c} — средняя теплоемкость; q_p — тепловой эффект реакции на единицу (моль, кг) основного исходного вещества; $C_{и}$ — концентрация основного реагента; $\Delta t = \pm (t_k - t_n)$; λ_a — коэффициент адиабатического разогрева газовой смеси, равный тангенсу угла наклона адиабатической линии (рис. 13, а и б).

Коэффициент λ_a рассчитывают следующим образом:

$$\lambda_a = \frac{Q'_p}{G_c \bar{c}} = \frac{q_p C_{и}}{\bar{c}} \quad (I. 56)$$

В промышленности часто применяют многослойные (многополочные) контактные аппараты [2, 6, 34, 39], а также однослойные аппараты, работающие в циклическом процессе [2, 34, 39]. Для

каждого последующего слоя многошочного контактного аппарата, а также для реакторов, работающих в циклических процессах, уравнение адиабаты имеет вид

$$t_k = t_n \pm \lambda_a (x_k - x_n) \quad (I. 57)$$

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

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

В аппаратах кипящего слоя при перемешивании зерен эффективная теплопроводность слоя катализатора в сотни раз больше, чем неподвижного слоя, и температурный режим близок к изотермическому. Если в кипящем слое нет теплообменных элементов, то при хорошей тепловой изоляции он является одновременно изотермическим и интегрально адиабатическим и t_k можно определить по одной из формул (I. 52) — (I. 57).

Сравнение температурного режима однослойных адиабатических реакторов вытеснения (см. рис. 10) и изотермических реакторов смешения (см. рис. 12) представлено на рис. 13.

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

$$m = \frac{t_k \cdot 2,3 \lg \frac{t_n}{t_k}}{t_n - t_k} \quad (I. 58)$$

Следовательно, константа скорости реакции, возрастающая с повышением температуры по экспоненте уравнения Аррениуса (I. 4), в изотермических реакторах при значительном тепловом эффекте может быть во много раз выше, чем в адиабатических. При большом значении $q_p C_{n,x}$ следует использовать изотермичность для повышения движущей силы процесса и x_{max} путем уменьшения начальной температуры ниже температуры зажигания, что допустимо в изотермических реакторах смешения. Минимальная температура газа, поступающего в реактор смешения, соответствует кривой 4

(см. рис. 13) и рассчитывается по уравнению адиабаты:

$$\Delta t = t_k - t_n = t_{\text{заж}} - t_{\text{нл}} = \frac{q_p C_{\text{п}} x}{\bar{c}} \quad (1.59)$$

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

Для эндотермических процессов при равенстве начальных температур изотермы и адиабаты $t_{\text{а.н}}$ изотермический режим (кривая 2, рис. 13, б) приводит к снижению средней температуры слоя

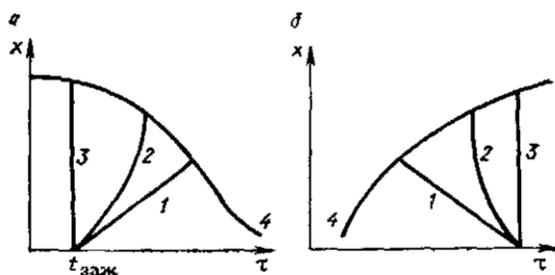


Рис. 14. Сравнение температурных режимов обратимых реакций в однослойных реакторах для экзотермических (а) и эндотермических (б) процессов:

1—адиабата, 2—политерма, 3—изотерма; 4—равновесная кривая.

катализатора, по сравнению с адиабатическим (кривая 1, рис. 13, б), и, следовательно, к снижению скорости процесса. Однако, используя высокую эффективную теплопроводность слоя и весьма большие коэффициенты теплоотдачи в изотермических реакторах смешения, следует подводить теплоту непосредственно в слой катализатора и достигать увеличения максимальной степени превращения по сравнению с адиабатой (см. изотермы 3 и 4 на рис. 13, б).

Политермические процессы, в которых тепловой эффект реакции частично компенсируется за счет подвода или отвода теплоты, осуществляются в трубчатых контактных аппаратах [2, 38, 40], при этом катализатор может быть расположен в трубах (см. рис. 10, б) или в межтрубном пространстве. Сравнение температурных режимов на рис. 14 показывает, что политермический процесс в одном слое катализатора дает возможность повышать выход по сравнению с адиабатическим. В пределе при полной компенсации теплового эффекта реакции за счет отвода или подвода теплоты политермический процесс переходит в изотермический и достигаются наивысшие степени превращения.

Однако трубчатые аппараты существующих конструкций не позволяют осуществлять режимы, близкие к изотермическим; в них наблюдаются местные перегревы или переохлаждения

катализатора, увеличивается гидравлическое сопротивление по сравнению с полочными аппаратами, которые к тому же проще устроены и менее металлоемки. Поэтому в ряде производств [2, 6, 38] предпочитают применять катализаторы в многополочных аппаратах с промежуточным теплообменом, которые обеспечивают такой же выход продукта, как и трубчатые, при лучшей сохранности катализатора и меньшем гидравлическом сопротивлении.

Расчет температур для производственных трубчатых аппаратов можно проводить, аппроксимируя кривые 2 (см. рис. 14) в ломаные и затем рассчитывая для каждого отрезка (прямой) температуру по уравнению

$$t_k = t_n \pm \frac{Q'_p}{G_c c} x \pm \frac{k_t F \Delta t \tau}{G c} \quad (I. 60)$$

где k_t — коэффициент теплопередачи через стенку трубы; F — поверхность элементарного участка трубы; Δt — разность температур в трубе и межтрубном пространстве; τ — время пребывания газа в элементарном участке трубы.

Каталитические процессы в жидкой фазе

Твердые катализаторы применяют в жидкой среде гораздо реже, чем в газовой. Однако в органической технологии имеется ряд крупномасштабных процессов гидрирования тяжелых углеводородов и жиров в жидкой фазе на металлических или сульфидных катализаторах, а также процессы дегидрирования, окисления, полимеризации и т. п. [1, 39, 40]. Рассмотренные выше классификация и закономерности процессов в газовой фазе на твердых катализаторах в основном относятся и к жидкофазным процессам с учетом их специфики, описанной в ряде работ [1, 11, 34, 39], однако гетерогенный катализ в жидкостях изучен в меньшей степени, чем в газах.

Применяя катализаторы в жидкой фазе, следует иметь в виду, что скорость некаталитических реакций в расчете на единицу реакционного объема в жидкостях в 10^3 — 10^4 раз больше, чем в газах, а коэффициент молекулярной диффузии в 10^3 — 10^4 раз меньше, чем в газах. Поэтому эффективность применения катализаторов в жидкой фазе [см. уравнение (I. 6)] меньше, чем в газовой. Применение катализаторов в жидкой фазе необходимо сопровождать интенсивным перемешиванием для снятия внешнедиффузионных торможений. Мелкопористые катализаторы неэффективны из-за сильного увеличения вязкости жидкостей в порах и соответствующего снижения коэффициента диффузии [см. уравнение (I. 17)]. Для увеличения поверхности контакта в жидкой среде целесообразно применять мелкодисперсные непористые катализаторы, однако при этом ухудшаются условия выделения катализатора (отстаивание, фильтрование, центрифугирование) из жидкой массы после каталитического реактора.

Обычно реагенты находятся в растворителе, который может влиять и на катализатор. Следовательно, при разработке катали-

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

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

Термостойкость катализатора в жидких средах обычно не имеет такого значения, как в газовых. Повышение температуры как средство интенсификации катализа в жидкофазных процессах используют гораздо реже, чем в газовых, так как оно вызывает резкий рост парциальных давлений компонентов и, как следствие, необходимость применения дорогостоящих автоклавов [41].

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

$$k_{кат} = k + aC_{кат}^m \quad (I.61)$$

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

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

Реакторы жидкофазных каталитических процессов в основном представляют собой смесители с механическими мешалками, а также с пневматическими или струйно-циркуляционными перемешивающими устройствами [23, 34, 39]. Обычно устанавливают

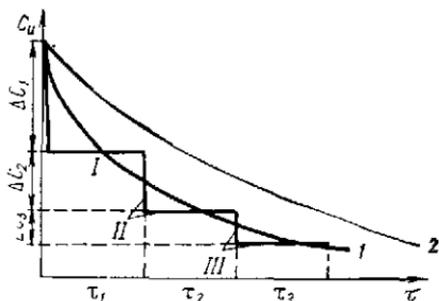


Рис. 15. Зависимость снижения концентрации C_u основного исходного реагента от времени τ при идеальном смешении в каскаде из трех реакторов: 1 и 2 — при идеальном вытеснении в кинетической и диффузионной областях соответственно; ΔC_1 , ΔC_2 и ΔC_3 — в I, II и III реакторах соответственно; $\Delta C_1 > \Delta C_2 > \Delta C_3$ при $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$.

каскадные батареи из 3—7 смесителей, через которые последовательно протекает реакционная смесь

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

$$\frac{G_{II}}{\tau} = kvC_{A_k} C_{B_k}^n C_{K_{кат}}^m = kv \Delta C_{кат} \quad (I. 62)$$

где C_{A_k} , C_{B_k} — конечные концентрации исходных веществ.

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

Концентрация основного исходного вещества (например, А) в батарее из трех реакторов снижается согласно ломаной линии на рис. 15. При достаточном числе реакторов в батарее (5—7) ломаная линия приблизится к кривой идеального вытеснения. Тогда можно рассчитать процесс во всей батарее по уравнению (I. 37), в котором v — общий объем жидкости во всех реакторах. Отметим, что рис. 15 может иллюстрировать катализ в газовой среде применительно к многополочному аппарату смешения, в частности, в аппарате кипящего слоя.

Для процессов в системе газ — жидкость с применением твердого катализатора используют различные конструкции барботажных реакторов и другие типы аппаратов, характерные для системы Г — Ж — Т [2, 23].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Боресков Г К Катализ Ч. 1, 2 Труды Института катализа Вып 2 Новосибирск, Наука, 1971 267 с
- 2 Мухленов И П, Авербух А Я, Тумаркина Е С, Фурмер И Э Общая химическая технология 3е изд Т 1. М, Высшая школа, 1970 286 с
- 3 Мухленов И П Анохин В Н Проскуряков В А и др Катализ в кипящем слое 2-е изд 1, Химия, 1977 229 с
- 4 Боресков Г К — Кинетика и катализ, 1970, т 11, № 1, с 5—16
- 5 Кипсрман С Л Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций М, Наука, 1964 607 с
- 6 Амелин А Г Технология серной кислоты М, Химия, 1971 495 с
- 7 Атрощенко В И, Каргин С И Технология азотной кислоты М, Химия, 1970 494 с
- 8 Боресков Г К Катализ в производстве серной кислоты М, Госхимиздат, 1954 348 с
- 9 Боресков Г К — Кинетика и катализ, 1962, № 3, 470—480 с
- 10 Ройтер В А, Голодец Г И Введение в теорию кинетики и катализа Киев, Наукова Думка, 1971 184 с
- 11 Tagli Khan M M, Martell A E Homogenous Catalysis by Metal Complexes New York, London, Acad press, 1974, v I 422, p, v II, 195 p
- 12 Клясурски Д Г Гетерогенен катализ София, Наука и искусство, 1971 276 с
- 13 Семенов Н Н О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности Свободные радикалы и цепные реакции М Изд АН СССР, 1958
- 14 G S Bond Catalysis by Metals London New York Acad Press, 1962 519 p
- 15 Тренел Б Хемосорбция М, ИЛ, 1958 327 с
- 16 Боресков Г К — В кн Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе IV Международный конгресс по катализу. Симпозиум III Новосибирск, Наука, 1970, с 5—15

- 17 Дельмон Б Кинетика гетерогенных реакции М, Мир, 1972 554 с
- 18 Розинский С Э — ДАН СССР, 1959, т 126, № 4, с 817—820, 1960, т 130, № 1, с 122—125
- 19 Дерлюкова Л Е, Крылова А Б — Кинетика и катализ, 1966, т 7, № 6, с 1045—1051
- 20 Дерлюкова Л Е, Крылова А В, Марголис Л Я — Изв АН СССР Сер хим 1968 вып 1, с 116—123
- 21 Кафаров В В Основы массопередачи М Высшая школа, 1972 494 с
- 22 Arnold J H — Ind Eng Chem, 1930, v 23 p 1091—1095
- 23 Касагин А Г Основные процессы и аппараты химической технологии М, Химия, 1971 784 с
- 24 Рид Р Шервуд Г Свойства газов и жидкостей Пер с англ Под ред Когана В Б Л Химия, 1971 702 с
- 25 Справочник химика Т 5 Л, Химия, 1966 974 с
- 26 Wilke C R Chand P A — IChE Journal, 1955 v 1, p 264—270
- 27 Вэйлас С Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов Под ред Семенова П А М Химия, 1967 414 с
- 28 Мухленов И П, Добкина Е И, Филиппова Э Г, Матвеева Н П — ЖПХ, 1971, т 44 № 3, с 643—647, 1973, т 46 № 9, с 1931—1935
- 29 Добкина Е И Мухленов И П — Кинетика и катализ, 1974, т 15, № 2, с 531—533
- 30 Михальс И Восолсобе Я, Мухленов И П — ЖПХ, 1975, т 48 с 80—84, 766—770
- 31 Сокольский Д В, Друзь В А Теория гетерогенного катализа Алма-Ата, Наука, 1968 390 с
- 32 Атрощенко В И Кинетика гетерогенно каталитических процессов под давлением Харьков, Выща школа 1974 169 с
- 33 Гетерогенные каталитические процессы во взвешенном и фильтрующем слое Межвузовский сборник трудов Л, ЛТИ им Пенсовета, 1977 155 с
- 34 Левенишпиль О Инженерное оформление химических процессов Пер с англ Под ред Слинью М Г М, Химия 1969 621 с
- 35 Слинью М Г Моделирование химических реакторов Новосибирск, Наука, 1968 95 с ТОХТ 1972 т 6 № 6 с 807
- 36 Слинью М Г, Шеплев В С — Кинетика и катализ, 1970, т 11, № 2, с 531—540
- 37 Смидович Е В Технология переработки нефти и газа М, Химия, 1966 386 с
- 38 Атрощенко В И Алексеев А М, Засорин А П и др Курс технологии связанного азота М Химия, 1968 383 с
- 39 Лебедев Н Н Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза М Химия 1975 736 с
- 40 Иоффе И И Письмен Л М Инженерная химия гетерогенного катализа М, Химия, 1972 462 с
- 41 Гоникберг М Г Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях М, Химия, 1969 427 с.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАТАЛИЗАТОРАМ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ
В ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРАХ

Выбор катализатора для того или иного процесса определяется в основном технологическими и экономическими соображениями. Катализаторы должны иметь надлежащую активность, избирательность, стабильность в работе, малую чувствительность к перегревам, легко регенерироваться, быть механически прочными и т. д.

Высокая интенсивность работы (активность) катализатора [см. уравнения (I. 21) и (I. 22)] достигается определенным сочетанием химического и минералогического составов катализатора, а также его оптимальной пористой структурой. Она зависит также от технологических параметров процесса (см. гл. I).

Интенсивность работы I катализатора можно рассчитать по формулам [1]

$$I = V_k C_n \rho_n \quad (II. 1)$$

или

$$I = V_n C_n \alpha \rho_n \beta_v \quad (II. 2)$$

где V_k , V_n — конечная (на выходе из слоя катализатора) и начальная (на входе в слой катализатора) объемные скорости газа соответственно, м³ в 1 ч на 1 м³ катализатора; C_n и C_n — концентрация продукта (на выходе из слоя катализатора) и основного исходного вещества (на входе в слой катализатора) соответственно, объемные доли; α — степень превращения основного исходного вещества, доли единиц; ρ_n — плотность чистого продукта, кг/м³; β_v — коэффициент пересчета начальной объемной скорости в конечную, учитывающий изменение объема реакционной смеси.

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

Избирательность (селективность) действия катализатора [см. формулы (I. 9) — (I. 12)] имеет весьма большое значение для большинства каталитических процессов органической технологии, в которых термодинамически возможен ряд параллельных и последовательных реакций. Выход необходимого (целевого) продукта по-

вышают не только подбором наиболее селективного катализатора, но и регулированием других параметров технологического режима. В неорганической технологии также имеются примеры использования избирательных катализаторов, в частности, для окисления аммиака.

Температура зажигания — минимальная температура, при которой катализатор имеет активность, достаточную для автотермической работы в промышленных условиях при экзотермических реакциях. Она в значительной степени определяет ценность катализатора. Эта характеристика катализатора особенно важна для реакторов с неподвижным слоем при проведении в них высокотемпературных обратимых экзотермических процессов по принципу адиабаты.

Уравнение адиабаты для экзотермических реакций выражает пропорциональность конечной температуры t_k и степени превращения основного исходного вещества x в данном слое

$$t_k = t_n + \lambda_a x \quad (\text{II. 3})$$

[см. также уравнения (I. 52) — (I. 57)].

Для адиабатических экзотермических процессов понижение температуры зажигания $t_{\text{заж}}$, кроме экономии энергии на подогрев поступающего газа, позволяет повысить выход продукта x в данном слое катализатора (рис. 16) [2]. В реактор фильтрующего слоя нельзя подавать газ при температурах ниже температуры зажигания, так как это вызовет потерю автотермичности, постепенное охлаждение всего слоя и прекращение работы реактора.

При проведении экзотермических процессов во взвешенном слое в условиях установившегося изотермического режима работы реактора можно подавать газ при температуре t_n , т. е. значительно ниже температуры зажигания. Повышение температуры во взвешенном слое, как и в неподвижном, равно адиабатической разности температур Δt , поэтому начальная температура газа t_n может быть меньше температуры зажигания $t_{\text{заж}}$ на величину Δt

$$t_{\text{заж}} - t_n = \Delta t = \frac{Q'_p x}{G_n \bar{c}} \quad (\text{II. 4})$$

где G_n — число молей основного исходного вещества, поступившего в слой в единицу времени; \bar{c} — усредненная теплоемкость реакционной смеси, содержащей 1 моль основного исходного вещества.

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

Термостойкость катализатора в течение длительного времени при температурах эксплуатации имеет особенно большое значение

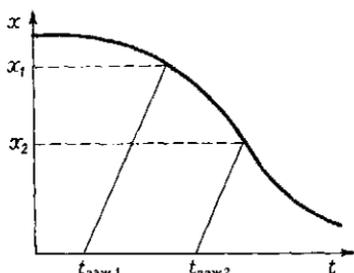


Рис. 16. Зависимость выхода продукта от температуры зажигания катализатора.

для реакторов с неподвижным катализатором, где температура неизбежно изменяется в значительных пределах. Режим кипящего слоя близок к изотермическому, но и в этих условиях катализатор должен обладать соответствующей термостойкостью. При высоких температурах в контактной массе могут происходить химические процессы рекристаллизации с образованием неактивных кристаллов, а также огрубение структуры зерен без изменения химического состава кристаллов, уменьшение их удельной поверхности и даже спекание [3—5]. Это типичные причины снижения активности катализатора [6—8].

Внешним признаком спекания катализатора является уменьшение размеров зерен, приводящее к сокращению пористости и увеличению плотности [9—11]. Сущность явления заключается в самопроизвольном заполнении веществом (в результате повышения подвижности элементов его решетки при достаточно высоких температурах) свободного пространства внутри зерен и между ними. При этом уменьшается свободная поверхность зерен и увеличивается поверхность контакта между глобулами [7, 12, 13].

Скорости рекристаллизации и спекания при прочих равных условиях зависят от удельной поверхности и исходной пористой структуры катализатора, а также определяются удаленностью от равновесного состояния [11]. В ряде исследований имеются данные о количественной зависимости скорости дезактивации катализатора от спекания. Так, для реакции дегидрирования этанола на медном катализаторе определено [14, 15], что

$$\ln k = k_0 - \ln k_c \tau \quad (II.5)$$

где k — константа скорости реакции в данный момент времени τ ; k_c — константа скорости спекания; k_0 — постоянная.

На процессы спекания катализаторов значительное влияние оказывают перегревы, наблюдающиеся в промышленных аппаратах. Перегревам чаще всего подвергаются первые по ходу сырья слои катализатора.

Существует ряд теорий количественно описывающих процесс спекания [6, 7, 13]. Так, в работах Пинеса [6] показано, как изменяется радиус поры r в случае твердожидкостного спекания

$$-\frac{dr}{d\tau} = \frac{2\sigma}{r^2} \frac{\delta^3}{k_B T} D \quad (II.6)$$

где τ — время; σ — поверхностное натяжение; D — коэффициент диффузии; δ — постоянная кристаллической решетки тела; k_B — постоянная Больцмана.

Теплопроводность зерен катализатора имеет большое значение, так как способствует выравниванию температуры в слое и уменьшению диапазона температур (Δt) адиабатических процессов. В процессах с большим тепловым эффектом желательно применять теплопроводный катализатор для устранения местных перегревов, приводящих к понижению выхода продукта, химическим потерям исходных веществ, уменьшению активности контактной массы. В эн-

дотермических процессах крупнозернистый катализатор с низкой теплопроводностью может снизить активность вследствие прекращения активированной адсорбции в глубине зерна, капиллярной конденсации паров реагентов в порах, изменения химического состава и т. д.

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

Прочность зерен катализатора должна обеспечивать его эксплуатацию в промышленном реакторе в течение нескольких лет [2, 3, 16]. В неподвижном слое катализатор теряет прочность вследствие изменения температур, эрозии газовым или жидкостным потоком реагентов, давления слоя вышележащих зерен, достигающего в трубчатых и шахтных реакторах высоты 5 м. В реакторах со взвешенным слоем катализатора и с движущимся катализатором под прочностью понимают прежде всего износоустойчивость зерен при ударах и трении их друг о друга, о стенки реактора и теплообменных элементов.

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

Стойкость катализатора к действию возможных контактных ядов и стабильность в работе — один из важнейших критериев при сравнении различных катализаторов, пригодных для данной реакции [14]. При изготовлении катализаторов применяют соответствующие активаторы или носители, компенсирующие действие яда. В некоторых случаях приходится применять катализаторы менее активные, но более стойкие к контактным ядам*.

Малая стоимость катализатора — определяющий фактор как для неподвижного, так и для взвешенного слоя, несмотря на то, что стоимость израсходованного катализатора (потери его) составляет, как правило, лишь незначительную часть себестоимости продукта. Снижение себестоимости катализатора достигается в основном заменой дорогостоящих металлов (например, платины, серебра), входящих в состав контактных масс, менее активными, но и более дешевыми (оксидами железа, хрома, ванадия и т. д.). Тонкое диспергирование катализатора на носителе также позволяет снизить стоимость. Большое значение в стоимости катализаторов имеет рационализация технологии, полное использование всех видов сырья, применение современной, интенсивной, непрерывно работающей аппаратуры [2].

* Процессы отравления катализаторов рассмотрены ниже.

Многочисленные требования, предъявляемые к контактными массам, обуславливают их сложный химический состав.

Промышленные катализаторы большей частью представляют собой многокомпонентные и многофазные системы. В состав различных контактных масс входят в определенных сочетаниях соединения почти всех элементов. Они могут быть в элементарной форме (например, многочисленные металлические катализаторы, активные угли) или в виде различных соединений, как сравнительно простых (оксиды, сульфиды, галогениды и др.), так и сложных (комплексы металлов с органическими лигандами или многоатомные соединения белковой природы — ферменты) [17].

Одним из оснований для создания сложных катализаторов явились наблюдения, что каталитическая активность двух или нескольких соединений не аддитивна, а принимает экстремальные значения.

Сложность состава может быть следствием трех причин: 1) промотирования (модифицирования); 2) применения в качестве катализаторов смеси нескольких активных веществ; 3) использования катализаторов на носителях [2, 16, 18].

Промотором (активатором) называют добавку к катализатору небольшого количества другого вещества, которое может быть само по себе каталитически неактивным в отношении данной реакции, но сильно повышает активность собственно катализатора. Это своего рода катализаторы для катализаторов [19]. Некоторые добавки могут изменять не только активность, но и избирательность контактной массы, влиять на стабильность работы, термическую устойчивость, восприимчивость к контактными ядам, т. е. модифицировать свойства катализатора в нужную сторону [2, 16].

По механизму действия и результатам различают несколько видов модификаторов.

Электронные промотеры — механизм их действия сводится к изменению электронных состояний в кристалле катализатора. Например, повышение активности медного катализатора гидрирования достигается введением небольших количеств никеля, оксидно-медного катализатора окисления пропилена в акролеин — добавкой селена. Фазовые модификаторы способствуют образованию или сохранению в катализаторе фазы, обладающей наибольшей активностью. Таков механизм действия Cr_2O_3 в меднохромовых катализаторах гидрирования, где оксид хрома препятствует полному восстановлению оксида меди в неактивную медь.

Структурные модификаторы стабилизируют желаемую, обычно пористую структуру контакта, которая без модификаторов может быть нарушена вследствие спекания. Такой является добавка Al_2O_3 к железному катализатору синтеза аммиака [20]. Оксид алюминия препятствует рекристаллизации $\alpha\text{-Fe}$ в неактивные коагломераты

Повышение активности катализатора зависит от количества активатора. Добавки последнего должны быть дозированы, так как существует оптимальная концентрация (см. рис. 4), соответствующая наивысшей активности или стабильности катализатора. Например, разложение H_2O_2 над Fe_2O_3 максимально повышается при критической концентрации добавки Al_2O_3 , равной 2% [21]. Увеличение количества некоторых активирующих добавок нарушает активность катализатора или резко снижает селективность процесса (например, оксиды переменной валентности в реакциях окисления углеводородов) [20—21].

Смешанные контактные массы отличаются от промотированных тем, что добавки к основному компоненту вводятся в соизмеримых количествах и являются каталитически активными в отношении данной реакции [16, 20, 21].

Теоретически возможен ряд причин, по которым смешанные катализаторы обладают большей активностью и лучшими свойствами, чем однокомпонентные: компоненты смешанного катализатора в процессе его формирования могут реагировать между собой с образованием нового, более активного соединения. Так, железомолибденовый катализатор окисления метилового спирта в формальдегид представляет собой молибдат железа, получающийся при соотношении оксидов молибдена и железа, равном 1,5 : 1. Катализатор, содержащий иное соотношение оксидов, будет менее активен в результате существования двух фаз — молибдата железа и избытка MoO_3 или Fe_2O_3 [22].

Повышение активности может быть следствием образования твердого раствора одного компонента в другом или их сплава. Например, при введении кремния в феррит калия, являющегося катализатором дегидрирования бутенов, улучшается эксплуатационная характеристика контакта в результате образования твердого раствора кремния в решетке феррита калия. Этот раствор обладает более высокой активностью и термостойкостью, чем чистый феррит [22].

Повышенная активность смешанных контактов может быть объяснена и тем обстоятельством, что каталитическая реакция протекает на границе раздела фаз и на нее влияют поверхности различных типов.

Катализаторы на носителях являются наиболее распространенным типом сложных контактных масс. В них активная составляющая наносится тем или иным способом на пористую подложку — носитель. Чаще всего носитель инертен для данного процесса и составляет, в отличие от активаторов, большую часть контактной массы.

Применением носителя можно увеличивать работающую поверхность катализатора, его прочность, термостойкость; изменять теплопроводность, структуру; уменьшать стоимость. В некоторых случаях подложка взаимодействует с собственно каталитическим веществом, повышая его активность. Химическое участие носителя

в катализе пытаются объяснить, используя теорию поля лигандов [23—25].

При выборе носителей следует учитывать: химический состав и степень дисперсности носителя; физические свойства поверхности; количество и концентрацию активных веществ, которые могут быть распределены на поверхности; селективную поверхность носителя и отношение числа атомов катализатора к числу атомов носителя [21].

Необходимый состав контактной массы в значительной степени определяется условиями протекания каталитического процесса, составом исходной смеси (в частности, влажностью, наличием посторонних инертных или ядовитых примесей), температурой и гидродинамикой процесса [26—28].

Активность катализаторов, т. е. собственно активных веществ, связана с положением элементов, составляющих периодическую систему. Подбор катализаторов даже для таких хорошо изученных реакций, как окисление аммиака, метанола, нафталина, диоксида серы, синтез аммиака, высших спиртов, конверсия оксида углерода, является эмпирическим, требует длительного поиска и усовершенствования [1, 3, 20].

Прямой переход от эмпирических методов подбора к точной теории предвидения каталитического действия достаточно сложен [29]. Имеются лишь отдельные прогнозы создания катализаторов с заданными свойствами. Так, существует корреляция между положением элемента в периодической системе и каталитической активностью. Элементы, расположенные в правой верхней части таблицы, образуют оксиды, хорошо ускоряющие процессы дегидратации и крекинга.

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

В целом положение металла в конце IV, VI, VIII рядов периодической системы благоприятствует проявлению каталитической активности.

Катализаторами могут быть и редкоземельные элементы с недостроенными *f*-оболочками. В большинстве случаев активность первоначально возрастает с увеличением числа *d*-электронов, проходит через максимум, положение которого определяется природой катализируемой реакции, а затем падает (рис. 17).

На рис. 17 представлена зависимость удельной активности $k_{уд}$ от числа валентных электронов металла-катализатора. Кривая I показывает изменение удельной активности металлов в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном водороде. В четвертом периоде наиболее активным оказывается никель ($3d^84s^2$), у которого почти полностью заполнена *d*-зона. Завершение заполнения *d*-зоны при переходе от Ni к Cu приводит к снижению активности. Эта зависимость обусловлена влиянием электронной структуры

металла на характер и энергию поверхностного взаимодействия с водородом.

Для синтеза NH_3 (кривая 3), где лимитирующим этапом является хемосорбция азота, максимум каталитической активности смещен в сторону Fe ($3d^6 4s^2$). Удельная каталитическая активность никеля в этой реакции на три порядка ниже железа. Видимо, энергия связи азота с поверхностью железа наиболее близка к оптимальной при синтезе аммиака. Аналогичные зависимости имеются и в других периодах [29].

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

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

Что касается кислотно-основного катализа, то в периодической системе в пределах отдельных групп кислотность соединений и соответственно их каталитическая активность в отношении реакций кислотно-катализа снижается с увеличением порядкового номера основного элемента. При перемещении в больших периодах слева направо кислотность соединений и каталитическая активность в отношении указанных реакций возрастает. Противоположным образом снижается активность в отношении реакций основного катализа [30].

Необходимо учитывать, что катализатор должен обладать химическим сродством хотя бы к одному из компонентов реакции. Исключаются химически инертные вещества и те из химически активных для данной системы, которые образуют прочные соединения с реагентами. Пригодность того или иного вещества в качестве катализатора в какой-то мере оценивается определенными термодинамическими соотношениями. В работах исследователей, исходящих из старых предположений об объемных промежуточных соединениях в гетерогенном катализе, наиболее активным считается тот катализатор, у которого теплота суммарной реакции распределяется примерно поровну между отдельными стадиями [30].

Однако в гетерогенном катализе большее признание получила теория поверхностных промежуточных соединений адсорбционного типа [3, 17, 18]. Принимая за основу тот же термодинамический принцип, исследователи максимально активным образцом считают

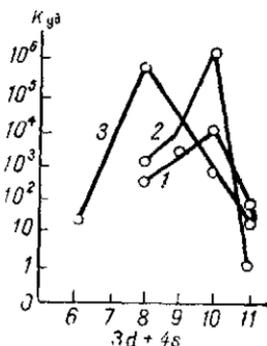


Рис. 17. Удельная каталитическая активность металлов 4 периода:
 $1 - \text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$, $2 - 2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$; $3 - \text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$.

тот, у которого адсорбционный потенциал (q) равен полусумме энергий реагирующих связей (S_p).

Из высказанного выше следует, что между удельной каталитической активностью и значениями q существует прямая связь [17]. Так, в процессе окисления SO_2 каталитически активными соединениями являются оксид ванадия (V) и платина. Однако энергия связи S_p кислорода с V_2O_5 превышает значение S_p для платины. Активность оксида ванадия (V) может быть увеличена путем введения соединений, снижающих S_p , к числу которых, по мнению Ройтера [17], можно отнести сульфаты щелочных металлов.

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

По значению S_p оксиды можно разбить на следующие группы [18]:

	Группа а	Группа б	Группа в
S_p	Менее 85	50—70	Более 80
Оксиды	Ag_2O ; Co_3O_4 ; Mn_2O_3 ; NiO ; CuO	Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 ; FeO ; CdO ; SnO_2 ; V_2O_5 ; Cr_2O_3	VO_3 ; ZnO ; WO_3 ; MoO_3 ; TiO_2 ; Sb_2O_5

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

Энергетические факторы необходимо сочетать со структурными соответствиями молекул реагентов и катализаторов [31]. Так, в элементарной ячейке V_2O_5 имеются такие расстояния между атомами кислорода, которые весьма близки к длине связи между атомами углерода в молекуле бензола и других ароматических веществ. Оксид ванадия (V) — хороший катализатор для процессов окисления толуола и нафталина во фталевый ангидрид [18].

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

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КОНТАКТНЫХ МАСС И ЕЕ РОЛЬ В КАТАЛИЗЕ

Пористая структура является одной из основных характеристик катализатора. Как правило, твердые катализаторы (сорбенты) прокизаны лабиринтом пор, которые образуют внутреннюю поверх-

ность, составляющую десятки и сотни квадратных метров на грамм катализатора.

Пористая структура катализатора — понятие собирательное, включающее ряд характеристик: радиус пор r , их объем v , поверхность S .

Классификация дисперсных тел по характеру их пористой структуры

Большинство адсорбентов и катализаторов по характеру макроструктуры можно разделить на два типа: *губчатые* и *ксерогели* [32—34].

Первые представляют собой сплошное твердое тело, пронизанное конусными, цилиндрическими и бутылкообразными порами, образовавшимися при выделении из этого тела летучих или растворимых продуктов в результате сушки или обработки агрессивными жидкостями и газами (выщелачивание, восстановление, обжиг) [32].

Пористая структура ксерогелей описывается глобулярной моделью, согласно которой твердое вещество состоит из соприкасающихся или сросшихся частиц; поры представляют собой пустоты между ними [35—37].

Можно выделить также третий класс, класс смешанных структур, в котором комбинируется оба вида пор [38].

В ряде исследований, особенно прошлых лет, за модель поры был принят цилиндрический канал [37, 39, 40]. В настоящее время благодаря успехам электронной микроскопии и других методов исследования установлено, что многие катализаторы имеют глобулярное (корпускулярное) строение [41—43]. Такие пористые тела содержат соединенные друг с другом полости с изменяющимися формой и размерами [44—46]. Эти полости могут рассматриваться как извилистые каналы переменного сечения с чередующимися расширениями (полости пор) и сужениями (горла пор) [33, 47, 48]. В глобулярных системах определяющими являются два главных параметра: размер глобул и плотность упаковки. Их изменения определяют наблюдаемое многообразие пористых структур. Непосредственно измеряемые характеристики пористого тела (удельная поверхность, объем и размер пор), а также различные свойства (адсорбционные, диффузионные, механические, капиллярные и другие) являются функцией этих двух параметров.

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

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

$$\varphi_{св} = \frac{v}{v + v_r} \quad (П. 7)$$

где v и v_r — объем пор и глобул, которые находят из кажущейся и истинной плотности.

Непосредственное использование значения $\varphi_{св}$ при количественном описании различных свойств пористого тела не всегда удобно. Поэтому в качестве количественной характеристики второго главного параметра — плотности упаковки — выбрано число контактов (или координационное число) n каждой частицы с соседними. Этот параметр связан с пористостью. Зависимость $\varphi_{св}$ от n в соответствии с работами Карнаухова [38, 45] показана на рис. 18. Реальным корпускулярным системам с промежуточными (по сравнению с правильными упаковками) значениями пористости отвечают промежуточные значения чисел контактов, определяемые по кривой рис. 18.

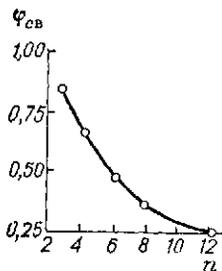


Рис. 18. Зависимость пористости от числа контактов частицы.

Важной характеристикой корпускулярных, глобулярных систем является размер пор, образованных глобулами. Зная диаметр глобулы d_r и число контактов n , можно рассчитать, например, диаметр окружности, вписанной в горло поры:

$$d_{ок} = d_r K \quad (II. 8)$$

Ниже приведены численные значения K для различных правильных упаковок [49]:

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

В работе [76] дана оценка горла поры и предложена для расчета формула

$$d_{ок} = \frac{v v \cdot 10^4}{S} \quad (II. 9)$$

Вычисления показали, что v сохраняет примерно постоянное значение ($v = 2,8$) для любой правильной упаковки, что находится в хорошем согласии с теорией и дает возможность использовать соотношение (II.9) для оценки сужений в однородной модели, описывающей реальные корпускулярные системы.

В случае сферических корпускул одинакового радиуса (моодисперсная структура), если внутренняя поверхность катализатора отнесена не к единице массы ($S_{уд}$), а к единице объема ($S'_{уд}$), получим [50]

$$S'_{уд} = 4\pi r_r^2 m \quad (II. 10)$$

где r_r — радиус глобулы; m — число глобул в 1 см³ катализатора.

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

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

$$1 - \varphi_{\text{св}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{г}}^3 m \quad (\text{II. 11})$$

Внутренняя поверхность 1 см^3 катализатора, выраженная через свободный объем и радиус глобулы, ориентировочно составляет:

$$S'_{\text{уд}} = \frac{4\pi r_{\text{г}}^2 (1 - \varphi_{\text{св}}) 3}{4\pi r_{\text{г}}^3} = \frac{3(1 - \varphi_{\text{св}})}{r_{\text{г}}} \quad (\text{II. 12})$$

Таким образом, внутренняя поверхность глобулярного монодисперсного катализатора обратно пропорциональна радиусу (размеру) глобул, т. е. она обратно пропорциональна эквивалентному радиусу пор, которые представляют собой зазоры между глобулами. Следовательно, скорость реакции u (без учета диффузионных сопротивлений) пропорциональна поверхности пор S и обратно пропорциональна их радиусу

$$u = a_1 S \quad (\text{II. 13})$$

$$S = a_2 / r \quad (\text{II. 14})$$

где a_1 и a_2 — коэффициенты пропорциональности.

Для перехода на глобулы неправильной формы Боресков предлагает ввести выражение для гидравлического радиуса $r_{\text{гидр}}$ [50]. При беспорядочной упаковке глобул оно запишется как отношение свободного объема к внутренней поверхности 1 см^3 катализатора:

$$r_{\text{гидр}} = \frac{\varphi_{\text{св}}}{S'_{\text{уд}}} = \frac{\varphi_{\text{св}} r_{\text{г}}}{3(1 - \varphi_{\text{св}})} \quad (\text{II. 15})$$

Пористые материалы классифицируются не только по геометрии пор, но и по их размерам. Существует ряд классификаций именно по этому признаку [51—53]. Деление, предлагаемое тем или иным автором, является чисто условным. Так, Дубинин определяет три типа пор: макропоры, для которых нижний предел радиуса кривизны можно принять 100—120 нм (1000—1200 Å), переходные поры, у которых эффективный радиус кривизны лежит в пределах от 120 до 1,5 нм и, наконец, микропоры с радиусом менее 1,5 нм [54—56]. Киселев основными признаками для отнесения адсорбентов к тому или иному типу структуры считает характеризующие их изотермы адсорбции; всего же выделено четыре типа [51, 57]. Неймарк расширяет классификацию Киселева до пяти типов, вводя уточнение в виде подгрупп с их характеристикой [52].

Области протекания процесса

Протекание той или иной реакции на поверхности катализатора всегда связано с транспортировкой реагирующих веществ и продуктов реакции к участкам внутренней поверхности и от них. Как

было указано (см. гл. 1), в зависимости от условий процесса, активности, пористой структуры и размеров зерен катализатора процесс могут лимитировать собственно химические превращения (кинетическая область) либо диффузионные торможения (диффузионная область) [58-60].

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

$$u' = u_s S'_{уд} \eta \quad (II. 16)$$

Удельная активность катализатора данного химического состава приблизительно постоянна, и максимум скорости реакции отвечает максимуму произведения $S_{уд}\eta$. Пористую структуру, обеспечивающую это условие, считают оптимальной [50, 61].

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

$$\Psi = L \left[\frac{3(1 - \varphi_{св})}{\varphi_{св} D_3 r_r} \frac{u_s}{C} \right]^{0,5} \quad (II. 17)$$

где L — расстояние от периферии до центра зерна, м; C — концентрация основного компонента у поверхности зерна катализатора, моль/м³; D_3 — в м²/ч; u_s — в моль/(м²·ч).

При $\Psi < 0,5$ процесс идет в кинетической области и степень использования внутренней поверхности близка к единице. При $\Psi > 2,5$ процесс протекает в области внутренней диффузии, используется лишь ограниченная приповерхностным слоем зерна часть катализатора. В этой области степень использования внутренней поверхности примерно обратно пропорциональна Ψ , а эффективная глубина l_3 проникновения реагентов в пористое зерно для реакции n -го порядка выражается соотношением:

$$l_3 = \sqrt{\frac{D_3}{kC^{n-1}}} \quad (II. 18)$$

На рис. 19 представлена зависимость степени использования внутренней поверхности η от параметра Ψ [3].

С ростом скорости реакции глубина проникновения реагентов уменьшается. Степень использования внутренней поверхности катализаторов η для ряда процессов представлена ниже [59, 62]:

	η , %
Окисление NH_3 на оксиднокобальтовом катализаторе	1,5
Окисление SO_2 на ванадиевом катализаторе БВВ при степенях превращения:	
0,20 (465 °С)	33,5
0,20 (575 °С)	26,6
0,98 (465 °С)	90,0
Конверсия CO при 450 °С (таблетки катализатора размером 10×12 мм)	68
Синтез NH_3 при 30 МПа и 470 °С, относительный выход 0,42 (катализатор дробленый с размерами частиц 6–7 мм)	81
Синтез CH_3OH при 250 МПа и 360 °С (таблетки катализатора размером 8×10 мм)	45

Скорость процесса в *кинетической области*, равная скорости реакции с учетом лишь концентрации основного реагента, выражается уравнением:

$$u = kC^a \quad (II. 19)$$

Когда скорость реакции намного превосходит скорость подвода реагентов, макроскопическая кинетика определяется процессами

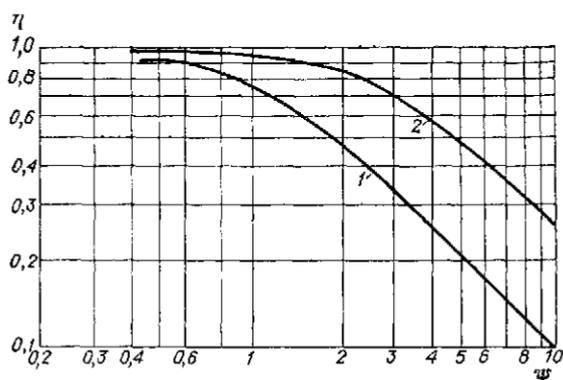


Рис. 19. Степень использования внутренней поверхности пористого катализатора для реакции первого порядка:

1 — зерна в виде пластинок; 2 — зерна в виде сфер.

транспорта и не отражает истинной скорости реакции на поверхности, ее зависимости от температуры, концентрации и других параметров.

Внешняя диффузия является лимитирующей стадией процесса лишь при очень быстрых реакциях, которые почти полностью протекать на внешней поверхности катализатора. Для таких процессов применяют непористые контакты.

Переход внешнедиффузионной области во внутридиффузионную или кинетическую связан с линейной скоростью w подаваемых

реагентов. На рис. 20 можно видеть, как влияет эта скорость на u в каждой области протекания процесса. В области внешней диффузии увеличение ω ускоряет процесс (участок кривой AB); во внутريدиффузионной или кинетической области участок CD параллелен оси абсцисс. Далее по мере роста ω увеличивается перемешивание, снижается ΔC и уменьшается u . Наконец, после точки E наступает полное перемешивание.

Внутريدиффузионную область протекания процесса в свою очередь можно разделить на три участка, определяемые соотношением $2r/\lambda$, где λ — длина свободного пробега молекулы.

Область диффузии Кнудсена [37, 59, 60] соответствует неравенству $2r/\lambda < 1$. Следовательно, длина свободного пробега молекулы больше среднего размера пор. Так, при давлении 0,1 МПа средняя длина свободного пробега молекул диаметром 0,2 нм составляет примерно 10^2 нм. Ряд контактных масс имеет поры радиусом менее 10 нм (катализаторы крескинга), и для них проникновение таких молекул определяется закономерностями, описанными в работе [60]. Число молекул, проникающих вдоль капилляра, линейно уменьшается по его длине. Коэффициент диффузии в этой области (D_K) определяется выражением

$$D_K = \frac{2}{3} \bar{u} r \quad (II.20)$$

где \bar{u} — средняя максвелловская скорость ($\bar{u} = \sqrt{8RT/\pi M}$); M — молекулярная масса.

Коэффициент D_K не зависит от длины свободного пробега молекул, а следовательно, и от давления. Используя значение \bar{u} , получаем:

$$D_K = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8R}{\pi}} r \sqrt{\frac{T}{M}} \approx 9,7 \cdot 10^3 r \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (II.21)$$

Область молекулярной диффузии внутри пор соответствует неравенству $2r/\lambda > 1$. В этом случае вероятность соударений молекул между собой больше, чем со стенками пор. При этом коэффициент диффузии не зависит от размера пор, а связан с длиной свободного пробега молекул:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{u} \quad (II.22)$$

Численные значения коэффициента молекулярной диффузии находят опытным путем или же определяют по полуэмпирическим зависимостям [см. уравнения (II.17) — (II.19)] [63—65].

Таким образом, когда средний пробег молекулы в газовой фазе велик по сравнению с радиусом поры, то коэффициент диффузии задается потоком Кнудсена [уравнения (II.20), (II.21)]; если же $\lambda < 2r$, то происходит молекулярная диффузия.

Целесообразно иметь общее уравнение, показывающее связь между диффузией Кнудсена и обычной диффузией. В работах Уиле-

ра [63, 66] приведены полуэмпирические уравнения для определения эффективного коэффициента диффузии:

$$D_3 = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda (1 - e^{-2r/\lambda}) \quad (\text{II. 23})$$

$$D_3 = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda \left(\frac{2r\lambda}{1 + 2r/\lambda} \right) \quad (\text{II. 24})$$

Эти формулы следует применять при соизмеримости r и λ . Они переходят в уравнение (II.20), когда $r \ll \lambda$, и в уравнение (II.22), когда $r \gg \lambda$.

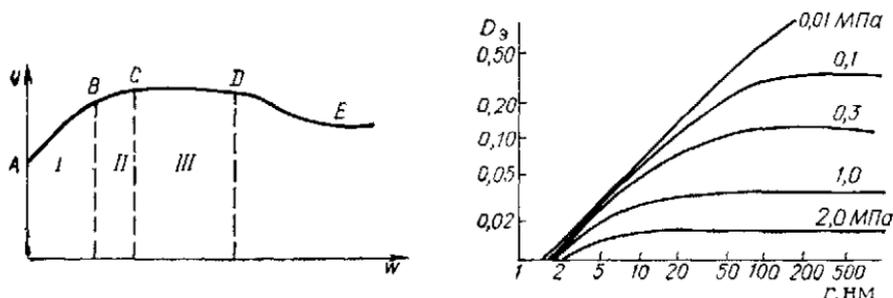


Рис. 20. Влияние линейной скорости подаваемых реагентов на скорость процесса. Области: I — внешнелдиффузионная; II — переходная; III — внутридиффузионная или кинетическая.

Рис. 21. Зависимость коэффициента диффузии в порах от радиуса пор и общего давления (только для газов).

В уже упомянутой работе Уилера [63] приведена графическая зависимость коэффициента диффузии в порах от их радиуса и давления газов. Коэффициент диффузии D_3 вычислен по уравнению (II.24) и каждая кривая относится к различным давлениям P . Кривые на рис. 21 построены при помощи уравнения:

$$D = \frac{1}{3P} (1 - e^{-2 \cdot 10^5 r P}) \quad (\text{II. 25})$$

Из рис. 21 видно, что при давлении 0,1 МПа (1 атм) для $r < \lambda/2$ (диффузия Кнудсена) коэффициент диффузии пропорционален радиусу поры. Для пор радиусом 50 нм и более наблюдается полный переход к молекулярной диффузии и коэффициент диффузии становится постоянным. Эта зависимость построена для «средних» молекул типа SO_2 при средних температурах, средней молекулярной скорости 10^5 см/с и среднем свободном пробеге 10^{-5} см при 0,1 МПа.

Для глобулярной дисперсной структуры границу областей реакции при диффузионном торможении более рационально выражать через гидравлический радиус $r_{\text{гидр}}$. В области диффузии Кнудсена $r_{\text{гидр}}/\lambda < 1$, в области молекулярной диффузии $r_{\text{гидр}}/\lambda > 1$. В среднем для глобулярных систем $r_{\text{гидр}} \approx r/2$ [16].

Третий вид перемещения реагентов внутри пор — скольжение молекул вдоль стенок пор, называемое фольмеровской диффузией, или стефановским потоком [59, 60]. Как правило, другие виды диффузии идут быстрее, а потому фольмеровская диффузия не определяет скорости процесса.

Между кинетической и внутридиффузионной областями находится *внутренняя переходная область*, отвечающая условиям, при которых концентрации реагирующих веществ в центре зерна катализатора меньше, чем на наружной поверхности, но не приближаются к равновесным.

В работах [50, 61] показано, что для частиц диаметром меньше 0,1 мм в большинстве практических случаев реализуется кинетическая область.

Несмотря на некоторую противоречивость данных [67—69], анализ последних в целом свидетельствует о том, что в интервале температур 420—480°C при диаметре частиц 1—2 мм процесс переходит в диффузионную область.

Основные качественные характеристики областей процесса представлены в табл. 2. Сочетание тех или иных внешних и внутренних областей процесса не равновероятно. Так, мало реальным может оказаться сочетание внешнедиффузионной области с областью внутренней диффузии, так как концентрация реагирующих веществ у поверхности зерна во внешнедиффузионной области уже настолько мала, что трудно ожидать высокой скорости реакции на внутренних порах и соответствующего внутридиффузионного тор-

Таблица 2

Основные характеристики областей каталитического процесса на пористом зерне с точки зрения массопередачи от ядра потока к зерну

Соотношение скоростей реакции и диффузии	Область каталитического процесса		
	кинетическая	внутренняя переходная	внутридиффузионная
$u_{\text{реакц}} \ll$ $\ll u_{\text{внешн. дифф.}}$ $C \approx c$	$u_{\text{реакц}} \ll$ $\ll u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \approx c_B; C \approx c_B$	$u_{\text{реакц}} \approx$ $\approx u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c > c_B; C > c_B$	$u_{\text{реакц}} \gg u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \gg c_B (c_B = c_C \rightarrow 0);$ $C \gg c_B$
$u_{\text{реакц}} \approx$ $\approx u_{\text{внешн. дифф.}}$ $C > c$	$u_{\text{реакц}} \ll$ $\ll u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \approx c_B; C > c_B$	$u_{\text{реакц}} \approx$ $\approx u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c > c_B; C \gg c_B$	$u_{\text{реакц}} \gg u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \gg c_B (c_B \approx c_C \rightarrow 0);$ $C \gg c_B$
$u_{\text{реакц}} \gg$ $\gg u_{\text{внешн. дифф.}}$ $C \gg c$	$u_{\text{реакц}} \ll$ $\ll u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \approx c_B; C \gg c_B$	$u_{\text{реакц}} \approx$ $\approx u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c > c_B; C \gg c_B$	$u_{\text{реакц}} \gg u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \gg c_B (c_B \approx c_C \rightarrow 0);$ $C \gg c_B$

Примечание. C, c — концентрации реагентов в объеме газового потока и на поверхности зерна соответственно, c_B и c_C — концентрации реагентов в глубине пор и в центре зерна соответственно.

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

МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

Моно и бидисперсные структуры

В кинетической области скорость реакции в единице объема зерна для *монодисперсных* структур [50]:

$$u' = u_S S'_{уд} \eta = u_S \frac{\Phi_{св}}{r_{гидр}} \eta \quad (II, 26)$$

$$u_S = \frac{3(1 - \Phi_{св})}{r_r} \quad (II, 27)$$

Во внутридиффузионной области:

$$\eta = 1/\Psi \quad (II, 28)$$

Тогда с учетом уравнений (II.12) и (II.17) имеем:

$$u' = \frac{1}{L} \left[\frac{3(1 - \Phi_{св}) u_S C \Phi_{св} D_a}{r_r} \right]^{0,5} \quad (II, 29)$$

Во внутридиффузионной области при молекулярной диффузии, когда D не зависит от радиуса [50], скорость реакции обратно пропорциональна корню квадратному из радиуса глобул (размера пор), а при течении Кнудсена, когда D_K пропорционален $r_r(r)$, скорость реакции не зависит от радиуса пор.

На рис. 22 представлена зависимость активности монодисперсного катализатора от размера пор [50]. Участок 1 кривой, где наблюдается практически обратно пропорциональная зависимость, характеризует кинетическую область; участки 2 и 3 кривой — области молекулярной и кнудсеновской диффузии соответственно.

По мере уменьшения радиуса пор возрастает скорость процесса до тех пор, пока не вступают в силу диффузионные торможения, при этом падение степени использования поверхности начинает компенсировать эффект увеличения ее при уменьшении радиуса пор. В области диффузии Кнудсена наступит полная компенсация (участок 3), т.е. по мере уменьшения радиуса пор усложняется возможность использования внутренней поверхности и скорость течения процесса не зависит от ее величины.

Модель монодисперсного катализатора идеализирует глобулярную структуру. Для получения количественных соотношений,

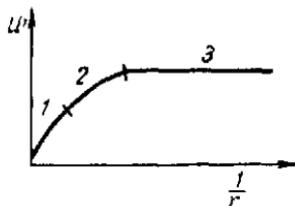


Рис. 22. Влияние размера пор на каталитическую активность, отнесенную к единице объема зерна монодисперсного катализатора.

связывающих отдельные ее параметры между собой, принимают все глобулы равновеликими.

С целью увеличения степени использования внутренней поверхности был предложен *бидисперсный катализатор*, где транспортировка реагентов и продуктов реакции в основном осуществляется через крупные поры [2, 50, 70]. Зерно такого катализатора образовано частицами радиусом $r_{г1}$, которые в свою очередь состоят из глобул радиусом $r_{г2}$. Размер крупных пор — транспортных каналов — должен превышать длину свободного пробега молекул, диффундирующих в глубь зерна.

Скорость реакции в катализаторе бидисперсной структуры [50]

$$u'_6 = (1 - \Phi_2) \frac{u_S \Phi_1}{r_{гидр 1}} \frac{1}{L} \left[\frac{D_2 r_{гидр 2} C}{u_S \frac{r_{гидр 2}}{r_{гидр 1}} \frac{\Phi_1 (1 - \Phi_2)}{\Phi_2}} \right] \quad (II. 30)$$

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

Скорость реакции в случае монодисперсной структуры, слагаемой глобулами радиуса $r_{г1}$, [81, 92]:

$$u'_{мн} = u_S \frac{\Phi_1}{r_{гидр 1}} \frac{1}{L} \left(\frac{D_1 r_{гидр 1} C}{u_S} \right)^{0.5} \quad (II. 31)$$

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

$$\frac{u'_6}{u'_{мн}} = \left[\frac{D_2 \Phi_2 (1 - \Phi_2)}{D_1 \Phi_1} \right]^{0.5} \quad (II. 32)$$

Мультидисперсная (полидисперсная) модель пористой структуры

При синтезе катализаторов в промышленных условиях, очевидно, трудно создать как монодисперсную, так и строго бидисперсную структуру. О монодисперсной структуре, например, можно говорить только в статистическом смысле, ибо помимо глобул одинакового размера, составляющих большинство и определяющих характер структуры, всегда имеется некоторый диапазон размеров глобул (радиусов пор). Средние размеры пор для различных катализаторов приведены в работах [2, 71, 72] (табл. 3).

Из данных табл. 3, а также опыта работы авторов по формированию и изучению пористой структуры ванадиевого катализатора КС [73—75] для окисления SO_2 становится очевидным целесообразность построения еще одной, на наш взгляд, наиболее реалистичной модели мультидисперсного катализатора [76—78].

В процессе синтеза такого катализатора, как правило, образуется непрерывный спектр размеров пор, однако большая их часть группируется вокруг какого-либо наиболее вероятного экви-

Характеристика пористой структуры некоторых катализаторов

Катализатор	Удельный объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность пор, м ² /г	Радиус пор, нм
Алюмосиликатный для крекинга	0,4—0,5	300—500	1,5—10
Оксид алюминия	0,4	150—200	2,0—10
Никелевый для гидрирования	0,3	200—250	1,5—20
Железный для синтеза NH ₃	0,3	7—10	20—100
Ванадиевый на бариевоалюмосиликатном носителе для окисления SO ₂ (после насыщения)	0,4—0,5	8—10	70—100
Ванадиевый на алюмосиликатном носителе для окисления SO ₂ в кипящем слое	0,35—0,45	8—15	50—80
Оксидножелезный для окисления SO ₂	0,3—0,4	3—5	200—400

валентного радиуса, который обычно принимают за основную количественную характеристику пористой структуры. Именно относительно этого радиуса пор (в условиях мультidisперсной структуры) может существовать понятие оптимального радиуса, обеспечивающего наибольшую скорость реакции. Наличие пор различного радиуса позволяет создать оптимальный по своей структуре образец. Крупные поры способствуют достаточной скорости транспортировки реагентов к тонким порам и обратной диффузии продуктов реакции, а более мелкие поры дают соответствующий вклад в образование поверхности. Смещение в сторону меньших размеров пор приводит к увеличению их поверхности, но одновременно с этим резко уменьшается степень использования последней и соответственно понижается скорость реакции. Аналогично снижается скорость реакции при смещении от оптимального размера пор в сторону его увеличения, когда при высокой степени использования поверхности снижение активности будет обусловлено уменьшением поверхности.

На рис. 23 представлена зависимость скорости реакции от вероятного радиуса пор как для мультidisперсного (кривая 1), так и для монодисперсного (кривая 2) катализаторов. Если через крупные каналы беспрепятственно осуществляется транспортировка реагентов, кривая 1 проходит через максимум $r_{\text{макс}}$, а границы кинетической области значительно расширены. Когда во всем диапазоне пор уменьшается число пор, снимающих диффузионное

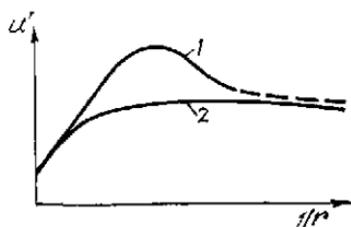


Рис. 23. Влияние наиболее вероятного радиуса пор на скорость реакции при использовании мультidisперсного (кривая 1) и монодисперсного (кривая 2) катализаторов.

торможение, кривая 1 спускается до уровня кривой 2, где рост поверхности уравновешивается ухудшением диффузии.

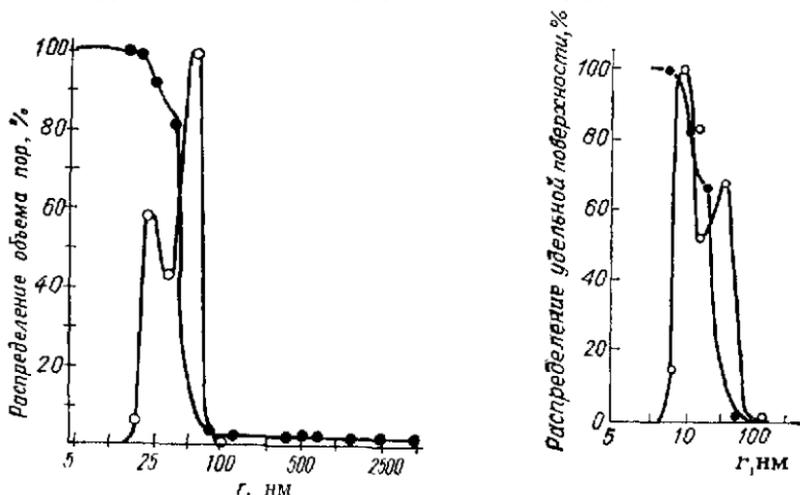


Рис. 24. Интегральное ● и дифференциальное $\left[\left(\frac{\Delta v}{\Delta r}\right) : \left(\frac{\Delta v}{\Delta r}\right)_{\text{макс}}\right]$ (○) распределение объема пор катализатора КС по радиусам.

Рис. 25. Интегральное ● и дифференциальное $\left[\left(\frac{\Delta S_{\text{уд}}}{r}\right) : \left(\frac{\Delta S_{\text{уд}}}{r}\right)_{\text{макс}}\right]$ (○) распределение удельной поверхности катализатора КС по радиусам.

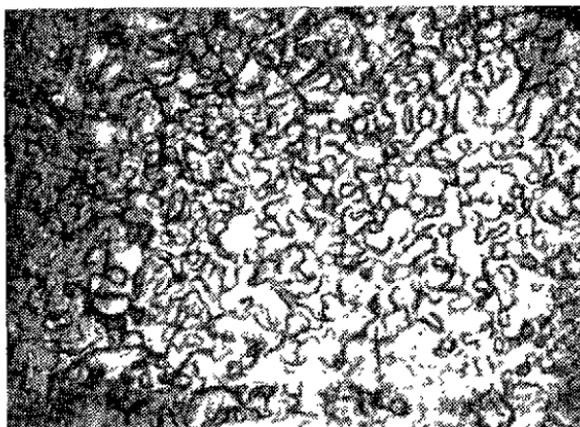


Рис. 26. Электронная микрофотография реплики со скола образца катализатора КС. Увеличение 15 000.

Примером мультidisперсного катализатора может служить износостойчивый ванадиевый катализатор КС для окисления SO_2 во взвешенном слое [79—81]. В табл. 4 (см. обозначения на стр. 80) и на рис. 24 и 25 представлены его структурные

характеристики, из которых отчетливо видно, как происходит распределение объема пор по радиусам и какой вклад в общую поверхность вносят поры различного размера. Диаметр основных пор составляет примерно 100 мкм, что считается наиболее оптимальным при окислении сернистого ангидрида. Катализатор состоит из квазиглобул различного размера (рис. 26). В результате касаний таких первичных частиц и образуются поры, которые в свою очередь создают определенную работающую поверхность.

Основные соотношения для мультидисперсной модели

В катализаторе, структура которого описывается мультидисперсной моделью, имеется набор размеров глобул, концентрирующихся в некоторой полосе (интервале) радиусов от $r_{г. мин}$ до $r_{г. макс}$ (рис. 27).

При получении основных соотношений для мультидисперсной модели делается допущение о равномерном распределении пор по радиусам в интервале $r_{г. мин} \div r_{г. макс}$ (см. кривую 2, рис. 27).

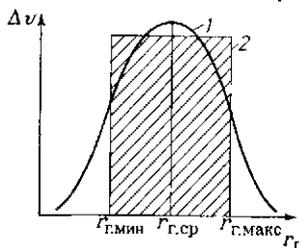


Рис. 27. Распределение объема пор по радиусам глобул, образующих поры:

1 — мультидисперсная модель;
2 — эквивалентное равномерное распределение.

Введем понятие «степень мультидисперсности» z

$$z = \frac{r_{г. макс} - r_{г. мин}}{\frac{r_{г. макс} + r_{г. мин}}{2}} = \frac{\Delta r_{г.}}{r_{г. ср}} \quad (II. 33)$$

Скорость каталитической реакции, отнесенная к единице объема зерна катализатора, в соответствии с выражением (II. 15) равна:

$$u' = u_S S'_{уд} \eta$$

Рассмотрим составляющие этого выражения. u_S — скорость реакции, отнесенная к единице поверхности зерна катализатора, — характеризует скорость собственно химической реакции при постоянных параметрах технологического режима ($t, P, C = const$) и является константой для катализатора данного химического состава.

Поверхность единицы объема зерна катализатора монодисперсной структуры, как уже указывалось [см. уравнение (II.12)], составляет:

$$S'_{уд} = \frac{3(1 - \varphi_{св})}{r_{г.}}$$

Выведем выражение для поверхности единицы объема катализатора мультидисперсной структуры. Допустим, что объем пор равномерно распределяется по глобулам (порам) в интервале от $r_{г. мин}$ до $r_{г. макс}$. Тогда удельный (на единицу приращения радиуса глобул) объем катализатора

$$\Delta v_{кат} = \frac{1}{r_{г. макс} - r_{г. мин}} \quad (II. 34)$$

удельный объем пор

$$\Delta v = \frac{\Phi_{\text{св}}}{r_{\text{г. макс}} - r_{\text{г. мин}}} \quad (\text{II. 35})$$

и удельный объем глобул (на единицу объема катализатора):

$$\Delta v_{\text{г}} = \Delta v_{\text{кат}} - \Delta v = \frac{1 - \Phi_{\text{св}}}{r_{\text{г. макс}} - r_{\text{г. мин}}} \quad (\text{II. 36})$$

Для глобулы радиусом $r_{\text{г}}$ получаем (из элементарных соотношений $S_{\text{г}} = 4\pi r_{\text{г}}^2$; $v_{\text{г}} = \frac{4}{3}\pi r_{\text{г}}^3$):

$$S_{\text{г}} = v_{\text{г}} \frac{3}{r_{\text{г}}} \quad (\text{II. 37})$$

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

$$\Delta S = \Delta v_{\text{г}} \frac{3}{r_{\text{г}}} = \frac{1 - \Phi_{\text{св}}}{r_{\text{г. макс}} - r_{\text{г. мин}}} \frac{3}{r_{\text{г}}} \quad (\text{II. 38})$$

Для бесконечно малого интервала радиусов $dr_{\text{г}}$

$$dS = \frac{1 - \Phi_{\text{св}}}{r_{\text{г. макс}} - r_{\text{г. мин}}} \frac{3}{r_{\text{г}}} dr_{\text{г}} \quad (\text{II. 39})$$

Чтобы определить всю поверхность единицы объема мультидисперсного катализатора, проинтегрируем выражение (II.39) по $r_{\text{г}}$ от $r_{\text{г. мин}}$ до $r_{\text{г. макс}}$:

$$\begin{aligned} S'_{\text{уд. мл}} &= \int_{r_{\text{г. мин}}}^{r_{\text{г. макс}}} \frac{3(1 - \Phi_{\text{св}}) dr_{\text{г}}}{(r_{\text{г. макс}} - r_{\text{г. мин}}) r_{\text{г}}} = \frac{3(1 - \Phi_{\text{св}})}{r_{\text{г. макс}} - r_{\text{г. мин}}} \int_{r_{\text{г. мин}}}^{r_{\text{г. макс}}} \frac{dr_{\text{г}}}{r_{\text{г}}} = \\ &= \frac{3(1 - \Phi_{\text{св}})}{r_{\text{г. макс}} - r_{\text{г. мин}}} \ln r_{\text{г}} \Big|_{r_{\text{г. мин}}}^{r_{\text{г. макс}}} = \frac{3(1 - \Phi_{\text{св}})}{r_{\text{г. макс}} - r_{\text{г. мин}}} (\ln r_{\text{г. макс}} - \ln r_{\text{г. мин}}) \quad (\text{II. 40}) \\ S'_{\text{уд. мл}} &= \frac{3(1 - \Phi_{\text{св}})}{r_{\text{г. макс}} - r_{\text{г. мин}}} \ln \frac{r_{\text{г. макс}}}{r_{\text{г. мин}}} \end{aligned}$$

Или, так как

$$z = \frac{r_{\text{г. макс}} - r_{\text{г. мин}}}{r_{\text{г}}} \quad (\text{II. 41})$$

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

то

$$r_{\text{г. макс}} = r_{\text{г. ср}} + \frac{\Delta r_{\text{г}}}{2} = r_{\text{г. ср}} \left(1 + \frac{z}{2}\right) \quad (\text{II. 42})$$

$$r_{\text{г. мин}} = r_{\text{г. ср}} - \frac{\Delta r_{\text{г}}}{2} = r_{\text{г. ср}} \left(1 - \frac{z}{2}\right) \quad (\text{II. 43})$$

Тогда

$$S'_{\text{уд. мл}} = \frac{3(1 - \Phi_{\text{св}})}{z r_{\text{г. ср}}} \ln \frac{\left(1 + \frac{z}{2}\right)}{\left(1 - \frac{z}{2}\right)} = S'_{\text{уд. мл}} \left[\ln \frac{\left(1 + \frac{z}{2}\right)}{\left(1 - \frac{z}{2}\right)} \right] \frac{1}{z} \quad (\text{II. 44})$$

Исследования выражения (II.44) в частном случае вырождения мультидисперсного катализатора в монодисперсный дает ($z \rightarrow 0$): $\lim_{z \rightarrow 0} S'_{уд. м.л} \rightarrow \frac{0}{0}$; имеем неопределенность. В соответствии с правилом Лопиталя [112]:

$$\lim_{z \rightarrow 0} S'_{уд. м.л} = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\left[3(1 - \Phi_{св}) \ln \frac{1 + \frac{z}{2}}{1 - \frac{z}{2}} \right]}{[z r_{г.ср}]} =$$

$$= \lim_{z \rightarrow 0} \frac{3(1 - \Phi_{св}) \frac{1 - \frac{z}{2}}{1 + \frac{z}{2}} \frac{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{z}{2}\right) + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{z}{2}\right)}{\left(1 - \frac{z}{2}\right)^2}}{r_{г.ср}} = \frac{3(1 - \Phi_{св})}{r_{г.ср}} = S'_{уд. м.л}$$

Таким образом, полученное выражение для поверхности мультидисперсной модели является общим для моделей с любой степенью дисперсности, сводясь в частном случае (при $z \rightarrow 0$) к известным [50] выражениям монодисперсной модели.

Наконец, рассмотрим множитель, характеризующий степень использования поверхности η .

Гидравлический радиус $r_{гидр}$ в соответствии с выражением (II.14) составляет:

$$r_{гидр} = \frac{\Phi_{св} r_{г}}{3(1 - \Phi_{св})}$$

Как известно, условной границей между областями диффузии Кнудсена и молекулярной диффузии принято считать поры (глобулы) такого размера, когда гидравлический радиус равен длине свободного пробега λ молекулы реагента.

Тогда граничный (переходный) размер глобул с учетом выражения (II.14):

$$r_{г.переходн} = \frac{3(1 - \Phi_{св}) \lambda}{\Phi_{св}} \quad (II.45)$$

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

$$\eta = \frac{1}{L} \left[\frac{\Phi_{св} D r_{г} C}{3(1 - \Phi_{св}) u_s} \right]^{0,5} \quad (II.46)$$

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

(глобул). С учетом изложенных закономерностей выражение для коэффициента диффузии в области Кнудсена записывается в виде:

$$D_K = \frac{Dr_r}{r_{г. переход}} = \frac{Dr_r}{\frac{3(1-\Phi_{св})\lambda}{\Phi_{св}}} \quad (II. 47)$$

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

$$\begin{aligned} \eta_{мл} = & \frac{1}{(r_{г. макс} - r_{г. мин})L} \left\{ \int_{r_{г. мин}}^{r_{г. переход}} \frac{(\Phi_{св}Dr_r C)^{0,5} dr_r}{\left[\frac{3(1-\Phi_{св})\lambda}{\Phi_{св}} \cdot 3(1-\Phi_{св})u_S \right]^{0,5}} + \right. \\ & \left. + \int_{r_{г. переход}}^{r_{г. макс}} \left[\frac{\Phi_{св}Dr_r C}{3(1-\Phi_{св})u_S} \right]^{0,5} dr_r \right\} = \\ = & \frac{1}{zr_{г. ср}L} \left[\frac{\Phi_{св}DC}{3(1-\Phi_{св})u_S} \right]^{0,5} \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{3(1-\Phi_{св})\lambda}{\Phi_{св}} \right]^{1,5} - \left[\frac{\Phi_{св}}{3(1-\Phi_{св})\lambda} \right]^{0,5} \cdot \right. \\ & \left. \cdot \frac{1}{2} \left[r_{г. ср} \left(1 - \frac{z}{2} \right) \right]^2 + \frac{2}{3} \left[r_{г. ср} \left(1 + \frac{z}{2} \right) \right]^{1,5} - \frac{2}{3} \left[\frac{3(1-\Phi_{св})\lambda}{\Phi_{св}} \right]^{1,5} \right\} \quad (II. 48) \end{aligned}$$

С учетом выражений (II.44) и (II.48) скорость реакции для мультидисперсного катализатора:

$$\begin{aligned} u'_{мл} = & u_S \frac{3(1-\Phi_{св})}{zr_{г. ср}} \ln \frac{1 + \frac{z}{2} \left[\frac{\Phi_{св}DC}{3(1-\Phi_{св})u_S} \right]^{0,5}}{1 - \frac{z}{2}} \times \\ & \times \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{3(1-\Phi_{св})\lambda}{\Phi_{св}} \right]^{1,5} - \left[\frac{\Phi_{св}}{3(1-\Phi_{св})\lambda} \right]^{0,5} \cdot \frac{1}{2} \left[r_{г. ср} \left(1 - \frac{z}{2} \right) \right]^2 + \right. \\ & \left. + \frac{2}{3} \left[r_{г. ср} \left(1 + \frac{z}{2} \right) \right]^{1,5} - \frac{2}{3} \left[\frac{3(1-\Phi_{св})\lambda}{\Phi_{св}} \right]^{1,5} \right\} \quad (II. 49) \end{aligned}$$

Исследование функции (II.49) на экстремум решением уравнения $du'_{мл}/dr_{г. ср} = 0$ дало:

$$r_{г. ср 0} = \frac{3(1-\Phi_{св})\lambda}{\Phi_{св}} \frac{1}{1 + \frac{z}{2}} = r_{г. переход} \frac{1}{1 + \frac{z}{2}} \quad (II. 50)$$

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

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

Для удобства численно оценим уравнение (а) при $r_{г. ср} = 2r_{г. ср 0}$ и уравнение (б) при $r_{г. ср} = \frac{1}{2}r_{г. ср 0}$.

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

$$u'_{мл} \Big|_{r_{г. ср} = r_{г. ср 0}} = \frac{[3u_s(1 - \varphi_{св})\varphi_{св}DC]^{0,5}}{z^2L} \ln \frac{1 + \frac{z}{2}}{1 - \frac{z}{2}} \frac{z}{\sqrt{r_{г. переход}}} \quad (II. 51)$$

Математические преобразования уравнения (а) дают:

$$\frac{u'_{мл} \Big|_{r_{г. ср} = 2r_{г. ср 0}}}{u'_{мл} \Big|_{r_{г. ср} = r_{г. ср 0}}} = \frac{-22,3z - 1,7 - 1,7 \frac{z^2}{4}}{24z} \quad (II. 52)$$

Легко видеть, что всегда, при любом z выражение (II.52) будет меньше единицы. Например, при $z = 1$

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

Анализ выражения (б) дает:

$$\frac{u'_{мл} \Big|_{r_{г. ср} = 0,5r_{г. ср 0}}}{u'_{мл} \Big|_{r_{г. ср} = r_{г. ср 0}}} = \frac{4,64z - 1,36 - 1,36 \frac{z^2}{4}}{6z} \quad (II. 53)$$

Всегда, при любом z выражение (II.53) будет меньше 1. Например, при $z = 1$

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

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

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

Рассмотрим это соотношение в области диффузии Кнудсена, где в соответствии с выражением (II.47)

$$D_K = \frac{D_r \varphi_{св}}{3(1 - \varphi_{св})\lambda}$$

Учтем также, что по выражению (II.50)

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

Тогда

$$\frac{u'_{мн} \Big|_{r_{г. опт}}}{u'_{мл} \Big|_{r_{г. ср} = r_{г. опт}}} = \frac{z}{\ln \frac{1 + \frac{z}{2}}{1 - \frac{z}{2}}} \quad (\text{II. 54})$$

Для определения правильности полученного соотношения исследуем его при $z \rightarrow 0$, т. е. когда мультидисперсная структура выродждается в монодисперсную. Воспользуемся правилом Лопиталля [82].

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

т. е. выражение (II. 49) для скорости реакции так же, как и выражение для поверхности (II. 44), является достаточно общим, из которого в частном случае (при $z \rightarrow 0$) получается известное для монодисперсной модели [50] уравнение.

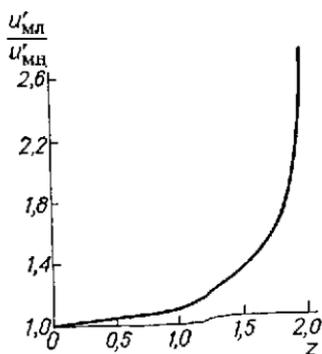


Рис. 28. Влияние степени мультидисперсности на соотношение скоростей реакции мультидисперсного и монодисперсного катализаторов.

Ниже представлена зависимость соотношений $\frac{u'_{мн} \Big|_{r_{г. опт}}}{u'_{мл} \Big|_{r_{г. ср} = r_{г. опт}}}$ от z (см. также рис. 28):

z	$\frac{u'_{мн} \Big _{r_{г. опт}}}{u'_{мл} \Big _{r_{г. ср} = r_{г. опт}}}$	z	$\frac{u'_{мн} \Big _{r_{г. опт}}}{u'_{мл} \Big _{r_{г. ср} = r_{г. опт}}}$
0	1,000	1,75	1,560
0,25	1,015	1,80	1,625
0,50	1,025	1,90	1,920
0,75	1,050	1,95	2,220
1,00	1,100	1,98	2,660
1,25	1,175		
1,50	1,300	$\rightarrow 2$	$\rightarrow \infty$

Анализ влияния степени мультидисперсности z на соотношение скоростей реакции показывает, что по мере уменьшения

монодисперсности или увеличения полосы (интервала), занимаемой порами, скорость реакции при сохранении равенства $r_{г ср} = r_{г орг}$ возрастает

Понятие оптимальности размера пор (глобул), объясненное посредством введенной мультидисперсной модели, рассмотрено при неизменном размере частиц

Вместе с тем, как известно (см гл I), размер частиц оказывает влияние на степень внутридиффузионного торможения, в силу чего возможны поиски наилучшей структуры катализатора в зависимости и от этого параметра (а также от концентрации реагентов и температуры процесса)

Ограничения (постоянный размер частиц и др.), введенные в исследования оптимальности структуры мультидисперсной модели сделаны для того, чтобы оставаться в рамках подхода примененного при описании монодисперсной модели [50]. Такое рассмотрение позволило, с одной стороны получить результаты сопоставимые с данными для монодисперсной модели, а, с другой — сравнительно простые и наглядные соотношения без ущерба для описания принципиальных черт, связанных с мультидисперсностью

Возможность описания связи параметров мультидисперсной структуры

В предыдущем разделе были получены количественные соотношения для скорости реакции на катализаторе, описываемом мультидисперсной моделью

Был проведен расчет и установлена возможность использования наиболее простых зависимостей структурных характеристик монодисперсных тел для описания мультидисперсной модели. Справедливость такого подхода подтверждена экспериментально на примере износоустойчивого катализатора КС [43]. При этом исходили из того, что при любой плотности упаковки для монодисперсной структуры удельный объем пор не зависит от размера глобул, т.е. размера пор. Если структура мультидисперсна, но глобулярна, объем пор остается постоянным для каждого участка, а следовательно, и для всей структуры. По данным о распределении удельного объема пор по их радиусам можно также рассчитать распределение (относительное) по радиусам внутренней поверхности пор.

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

Введем обозначения r_i — радиус пор, $v_{уд i}$ — удельный объем пор в интервале радиусов от $r_i = 30\,000$ нм до r_{i-1} . Тогда объем пор, приходящийся на интервал от r_i до r_{i-1} , составит.

$$\Delta v_{уд i} = v_{уд i} - v_{уд i-1} \quad (II\ 55)$$

Удельная поверхность пор этого же интервала радиусов

$$\Delta S_{уд i} = \frac{\Delta v_{уд i}}{\frac{r_i + r_{i-1}}{2}} \kappa \quad (\text{II } 56)$$

где κ — коэффициент пропорциональности, определяемый видом упаковки

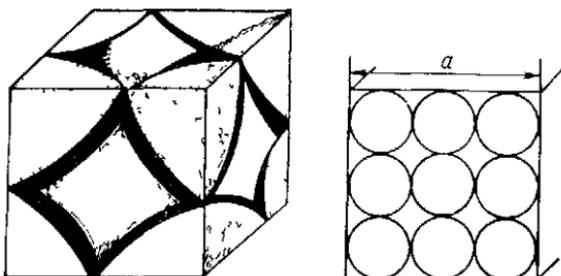


Рис 29 Упаковка шаров с координационным числом шесть

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

$$S_{уд} = \sum_i \Delta S_{уд i} = \kappa \sum_i \frac{\Delta v_{уд i}}{\frac{r_i + r_{i-1}}{2}} \quad (\text{II } 57)$$

а затем

$$\begin{aligned} \Delta S_{уд i \text{ отн}} &= \frac{\Delta S_{уд i}}{\sum_i \Delta S_{уд i}} \cdot 100 = \frac{\frac{\Delta v_{уд i}}{\frac{r_i + r_{i-1}}{2}} \kappa}{\kappa \sum_i \frac{\Delta v_{уд i}}{\frac{r_i + r_{i-1}}{2}}} = \\ &= \frac{\frac{\Delta v_{уд i}}{r_i + r_{i-1}}}{\sum_i \frac{\Delta v_{уд i}}{r_i + r_{i-1}}} = \frac{\frac{v_{уд i} - v_{уд i-1}}{r_i + r_{i-1}}}{\sum_i \frac{v_{уд i} - v_{уд i-1}}{r_i + r_{i-1}}} \quad (\text{II } 58) \end{aligned}$$

Возможны, как известно [32, 45], различные способы упаковки. По результатам обработки экспериментальных данных и расчетам, проведенным с помощью интерполяционной кривой (см рис 18) и значения, приведенных на стр 62, структура катализатора КС отвечает упаковке, в которой превалирует координационное число шесть. Рассмотрим образец пористого вещества глобулярной структуры в виде куба со стороной a (рис 29). Если g_i — число глобул,

укладывающееся вдоль стороны куба a , то радиус глобулы

$$r_r = a/2g_r \quad (II. 59)$$

а радиус поры

$$r = \frac{a \sqrt{2}}{4g_r} \quad (II. 60)$$

Поверхность пор в объеме куба составит

$$\sum S = S_r n_r \quad (II. 61)$$

где S_r — поверхность одной глобулы; n_r — число глобул в кубе.
Для рассматриваемой структуры:

$$S_r = 4\pi \left(\frac{a}{2g_r} \right)^2 = \frac{\pi a^2}{g_r^2} \quad (II. 62)$$

$$n_r = g_r^3 \quad (II. 63)$$

$$\sum S = \pi a^2 g_r \quad (II. 64)$$

Масса вещества в объеме куба

$$\sum m = m_r n_r \quad (II. 65)$$

где m_r — масса одной глобулы.

Если ρ — истинная плотность вещества, то

$$\sum m = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2g_r} \right)^3 \rho g_r^3 = \frac{1}{6} \pi a^3 \rho \quad (II. 66)$$

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

$$S_{уд} = \frac{\sum S}{\sum m} = \frac{\pi a^2 g_r}{\frac{1}{6} \pi a^3 \rho} = \frac{f}{\frac{a \sqrt{2}}{4g_r}} = \frac{f}{r} \quad (II. 67)$$

где $f = \frac{3 \sqrt{2}}{2\rho}$ — константа пропорциональности.

Удельный объем пор, отнесенный к единице массы, составит:

$$v_{уд} = \frac{\sum \varphi_{св}}{\sum m} \quad (II. 68)$$

Здесь объем пор куба

$$\sum \varphi_{св} = v_{общ} - \sum v_r \quad (II. 69)$$

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

Таким образом

$$\sum \varphi_{св} = a^3 - \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2g_r} \right)^3 g_r^3 = a^3 \left(1 - \frac{\pi}{6} \right) \quad (II. 70)$$

и

$$v_{уд} = \frac{a^3 \left(1 - \frac{\pi}{6} \right)}{\frac{1}{6} \pi a^3 \rho} = \frac{6 - \pi}{\pi \rho} \quad (II. 71)$$

Часто значения удельных поверхностей и объемов удобно относить к единице объема катализатора. Тогда формулы (II.67) и (II.68) при данном способе упаковки примут вид:

$$S'_{yд} = \frac{\pi \sqrt{2}}{4r} \quad (\text{II.72})$$

$$v'_{yд} = 1 - \frac{\pi}{6} \quad (\text{II.73})$$

Следовательно, удельная поверхность зерна практически монодисперсной глобулярной структуры обратно пропорциональна радиусу, а удельный объем для данного конкретного материала постоянен [43, 45, 50].

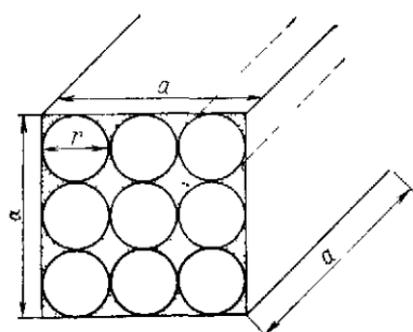
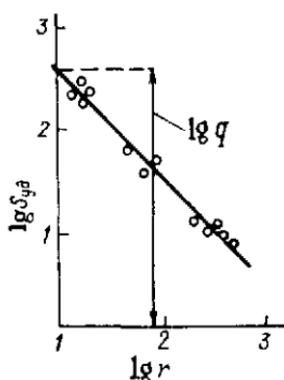


Рис. 30. Зависимость удельной поверхности от вероятного радиуса пор.

Рис. 31. Схема цилиндрической структуры.

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

На рис. 30 представлена экспериментально полученная зависимость удельной поверхности от вероятного радиуса пор для износостойчивого ванадиевого катализатора. Опытные данные наглядно подтверждают обратную пропорциональность между этими величинами. Для приведенной зависимости справедливо соотношение:

$$\lg S_{yг} = \lg q - \lg r \quad (\text{II.74})$$

В системе прямоугольных координат $\lg r - \lg S_{yд}$ при равенстве масштабов по осям уравнение (II.74) выразится прямой, наклоненной под углом 45° к оси $\lg r$ и зависящей от параметра q (отсекает на осях абсцисс и ординат отрезки, равные $\lg q$, см. рис. 30).

Полученные экспериментальные значения q и $v_{yд}$ близки к расчетным для координационного числа шесть. Такое совпадение свидетельствует о том, что выбранный подход к рассмотрению структуры мультidisперсного катализатора вполне обоснован.

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

Для иных экспериментально полученных значений $q_{\text{эксп}}$ и $v_{\text{уд. эксл}}$ нужно строить другие структурные модели. В случае цилиндрической структуры удельный объем пор определяют следующим образом. Суммарный объем пор в кубе вещества со стороной a (рис. 31), пронизанном цилиндрическими порами, составит

$$\Phi_{\text{п.в}} = \left(\frac{a}{g'}\right)^2 \frac{\pi}{4} g' a = \frac{\pi}{4} a^3 \quad (\text{II. 75})$$

где g' — число пор вдоль стороны куба.

Масса вещества в объеме куба равна

$$\sum m = \left(a^3 - \frac{\pi}{4} a^3\right) \rho \quad (\text{II. 76})$$

а удельный объем пор, отнесенный к единице массы:

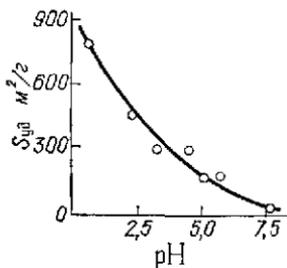
$$v_{\text{уд}} = \frac{\pi}{(4 - \pi)} \rho \quad (\text{II. 77})$$

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

Пористость катализаторов и сорбентов формируют различными способами в зависимости от типа структуры, которую необходимо получить (губчатая или глобулярная). Что касается глобулярных структур, то они дискретны и образованы частицами, расположенными определенным образом [32, 83, 84]. Проблема получения катализатора с заданной пористой структурой может быть сведена к образованию первичных частиц нужного размера, упакованных определенным способом.

В настоящее время создание определенной пористой структуры различных катализаторов осуществляется в основном на той стадии приготовления, когда исходные компоненты находятся в подвижном состоянии [19, 85, 86].

Рис. 32. Влияние pH суспензии на поверхность ксерогеля SiO_2 .



Аморфные катализаторы со структурой ксерогелей получают в результате следующих операций: 1) образование золя; 2) застудневание и созревание геля; 3) промывка; 4) сушка и прокаливание. При этом каждая стадия влияет на формирование структуры готового катализатора [87—89]. Так, поверхность контактов на силикатной основе зависит от концентрации и pH золя SiO_2 . При увеличении pH от 1 до 7—8 поверхность образцов, осажденных при определенном pH и 20 °С, уменьшается от 900 до 30—40 м²/г (рис. 32) [88]. На размер поверхности существенно влияет также pH про-

мывных вод [88 -90]. Образцы, полученные при низких значениях рН, обладают высокоразвитой поверхностью. По мере повышения рН осаждения поверхность уменьшается, содержание катионов в геле возрастает, из-за чего происходит частичное обезвоживание. При этом глобулы сближаются, образуя агрегаты, которые при сушке коалесцируют, чем и обуславливается снижение поверхности.

Многие катализаторы представляют собой кристаллические оксиды металлов [91, 92], которые получают в результате термического разложения кристаллизующихся гидроксидов. На поверхность бинарных оксидных катализаторов оказывает влияние их химический состав. При совместном осаждении двух гидроксидов степень дисперсности компонентов смеси значительно выше, чем при осаждении чистых веществ [93, 94].

Регулировать пористую структуру можно также при синтезе катализаторов методом «склеивания» исходного материала, пронизанного тонкими порами. Таким путем могут быть получены бидисперсные образцы [50, 95].

Методы геометрического модифицирования

Для катализаторов нанесенного типа формирование нужной пористости сводится к регулированию макроструктуры твердого тела. В настоящее время разработаны методы геометрического модифицирования частиц высокодисперсного непористого кремнезема — аэросила — и частиц, образующих скелет пористого кремнезема — силикагеля, алюмосиликагеля и др. Геометрическое модифицирование приводит к росту частиц, сглаживанию их поверхности и получению весьма однородных пор [96, 97]. Так, при прокаливании и обработке паром можно изменить пористую структуру алюмосиликатов [98, 99]. Однако эти два фактора оказывают различное влияние на структуру. При прокаливании удельная поверхность Al—Si сокращается пропорционально уменьшению общего объема пор, при этом размер пор существенно не изменяется. При обработке паром объем пор уменьшается медленнее, чем удельная поверхность, а размеры пор резко увеличиваются.

Трансформация структуры при прокаливании и обработке паром происходит из-за изменения размеров, формы и взаимного расположения первичных частиц в результате диффузии. Этот перенос может происходить как за счет поверхностной диффузии вещества геля в местах срастания первичных частиц, так и при испарении этого вещества в одном месте и конденсации в другом [38, 98, 100].

Физико-химическая модификация макроструктуры носителей

При создании катализаторов нанесенного типа значительный интерес для использования в качестве модификаторов структуры представляют соединения, которые достаточно широко применимы как компоненты ряда контактных масс [28], например, соединения ванадия [3, 101, 102], фосфора [103—105] и др.

В частности, этот метод реализован при синтезе катализатора КС, предназначенного для конверсии диоксида серы [101, 106, 107]. Катализатор получен путем пропитки носителя — алюмосиликат-

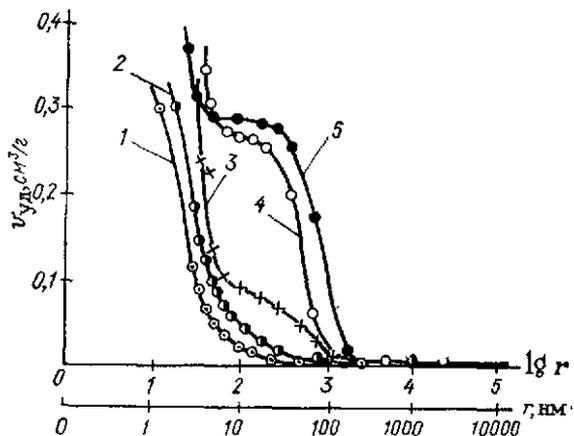


Рис. 33. Зависимость структуры пропитанного и прокаленного ($t = 650^\circ\text{C}$) алюмосиликата от концентрации модификатора.
 V_2O_5 , г/л; 1—14; 2—30; 3—43; 4—94; 5—160.

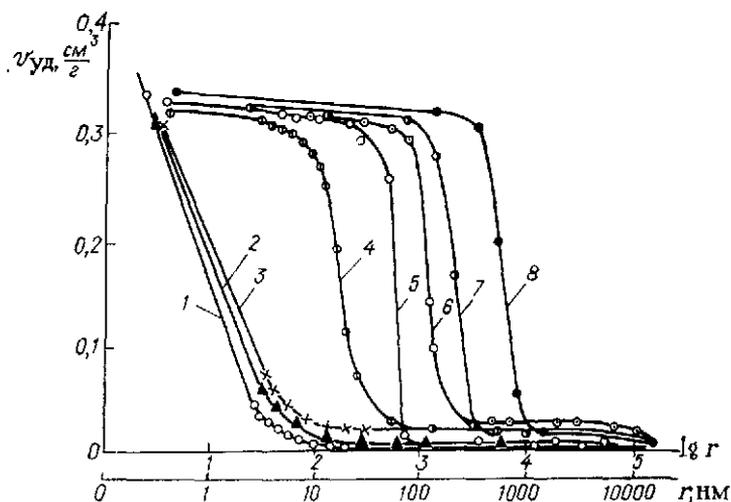


Рис. 34. Интегральные структурные характеристики износоустойчивого ванадиевого катализатора, прокаленного при разных температурах.
 t , $^\circ\text{C}$: 1—непрокаленный алюмосиликат; 2—300; 3—400; 4—500; 5—600; 6—700; 7—800; 8—900.

ного катализатора крекинга — раствором солей ванадия с последующей его термической обработкой [108—110]. Как известно, алюмосиликатный катализатор крекинга — материал, имеющий вполне определенную, сформировавшуюся глобулярную пористую структуру [85, 87]. Радиус большинства пор составляет доли еди-

ниц и единицы нанометров. При прокаливании пропитанного соединениями ванадия (например, KVO_3) алюмосиликата структура его изменяется следующим образом: радиус пор увеличивается на 1—3 порядка при пропорциональном уменьшении удельной поверхности; суммарный же объем пор изменяется очень незначительно. Результаты, свидетельствующие о трансформации структуры алюмосиликата, представлены на рис. 33. Данные отражают средние результаты многочисленных серий опытов.

С ростом концентрации V_2O_5 в пропиточном растворе (см. рис. 33) и температуры прокаливания (рис. 34) непрерывно увеличивается средний радиус пор, при этом удельная поверхность уменьшается (рис. 35). Начиная примерно с $950^\circ C$, происходит усадка зерен — суммарный объем пор уменьшается, а кажущаяся плотность возрастает. При 1000 — $1200^\circ C$ усадка прекращается, вместо пористой дисперсной системы получается структура, близкая к монолиту.

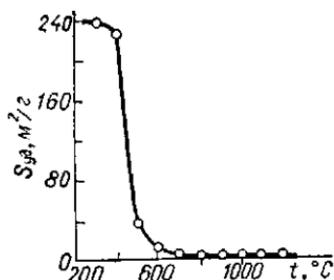


Рис. 35. Влияние температуры прокаливания на удельную поверхность катализатора.

При выявлении динамики перехода одной структуры в другую и вскрытии механизма этого явления были проведены следующие исследования [43, 111, 112]. Смесь, состоящую из KVO_3 и шариков алюмосиликата, помещали в муфельную печь на 20 ч при $750^\circ C$. После окончания опыта оказалось, что алюмосиликат полностью

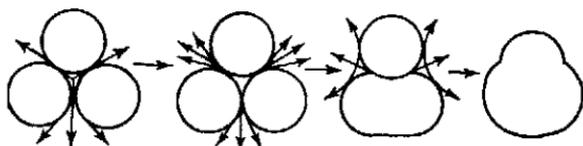


Рис. 36. Схема трансформации структуры алюмосиликата.

растворился в KVO_3 . Описанный эксперимент модельно отражает то, что происходит в объеме пропитанного носителя при его термообработке

После пропитки носитель представляет собой систему, состоящую из тугоплавких зерен алюмосиликата и легкоплавкой примеси KVO_3 . По мере повышения температуры образуется эвтектический расплав, который постепенно за счет капиллярных сил распространяется по всему объему, втягивая во взаимодействие новые участки поверхности. Наконец, наступает момент, когда весь KVO_3 переходит в жидкость, и процесс идет по механизму твердожидкостного спекания [4, 7, 113]. Схема механизма переформирования структуры представлена на рис. 36. В результате появления расплава глобулы агломерируются, образуя при этом более крупные зазоры (поры) между собой, удельная поверхность уменьшается, а суммарный объем пор изменяется незначительно.

Трансформация структуры носителя, пропитанного солями ванадия, зависит, как уже указывалось, от концентрации соли, температуры и времени термической обработки. Чем длительнее термообработка, тем больше участков носителя включается в расплав. При достижении на поверхности минимального значения энергии Гиббса изменение поверхности прекращается. Кинетика, характеризующая изменение радиуса пор во времени при определенной температуре, представлена на рис. 37. Каждому температурному режиму соответствует конкретная пористая структура, отражающая изменения концентрации насыщенных растворов алюмосиликата в KVO_3 .

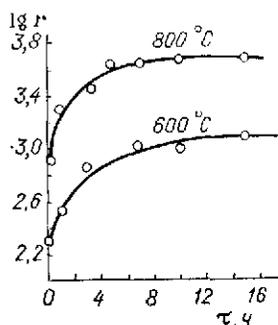


Рис. 37. Кинетика изменения среднего эквивалентного радиуса пор при различных температурах.

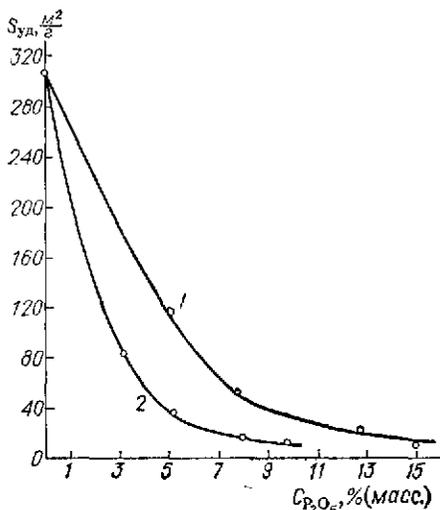


Рис. 38. Зависимость изменения удельной поверхности алюмосиликата от содержания в нем модификатора P_2O_5 :
1 — раствор KH_2PO_4 ; 2 — раствор K_2HPO_4 .

Таким методом может быть получена макроструктура с широким диапазоном параметров, описывающих ее. Она в свою очередь может выступать в качестве жесткого скелета, являясь подложкой для нанесения иных активных компонентов [113, 114]. Когда наличие большого количества (5—10%) соединений ванадия нежелательно, часть их может быть экстрагирована (отмыта), например, водой. При модифицировании скелет носителя сохраняет свою макроструктуру.

Аналогичный эффект трансформации пористой структуры был достигнут в системе силикагель — соединения ванадия [115, 116].

Как уже указывалось выше, одним из условий, которому должен отвечать искомый модификатор, является возможность последнего служить одновременно катализатором. К числу потенциальных модификаторов, удовлетворяющих поставленному условию, можно отнести и соединения фосфора, которые достаточно широко используются как компоненты ряда контактных масс [28]. Алюмо-

силикат, пропитанный солями фосфорной кислоты типа KH_2PO_4 и K_2HPO_4 и прокаленный соответствующим образом, изменяет свою структуру. На рис. 38 показано, как уменьшается удельная поверхность в зависимости от количества P_2O_5 ($C_{\text{P}_2\text{O}_5}$), вносимого в скелет носителя. Причем видно, что соль K_2HPO_4 является более сильным модификатором.

При малой концентрации пропиточных растворов (до 100 г/л) эта зависимость может быть выражена следующими уравнениями

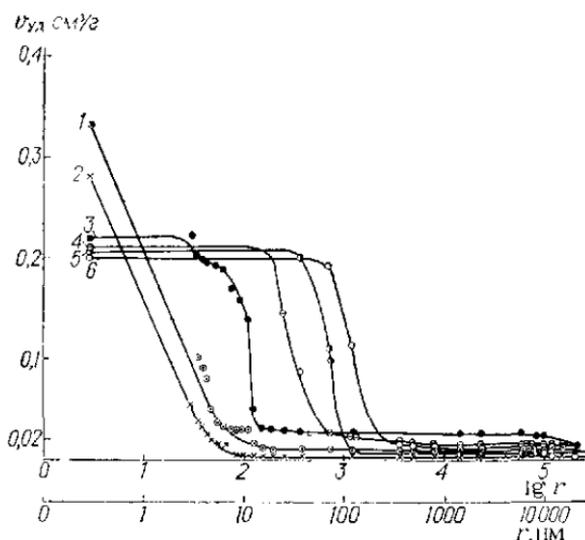


Рис. 39. Влияние термообработки на структуру алюмосиликата, пропитанного раствором KH_2PO_4 — 200 г/л P_2O_5 .

t , °C: 1—исходный алюмосиликат; 2—120; 3—300; 4—700; 5—800; 6—900.

для раствора KH_2PO_4 при $C_{\text{P}_2\text{O}_5} < 3,5\%$ (кривая 1, рис. 38)

$$S_{\text{уд}} = 308 - 40C_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad (\text{II. 78})$$

для раствора K_2HPO_4 при $C_{\text{P}_2\text{O}_5} < 2,5\%$ (кривая 2, рис. 38):

$$S_{\text{уд}} = 308 - 80C_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad (\text{II. 79})$$

При более высоких концентрациях кривые удовлетворительно описываются уравнениями гиперболы

$$S_{\text{уд}} = \frac{a}{C_{\text{P}_2\text{O}_5}^n} \quad (\text{II. 80})$$

где n — целое положительное число; a — постоянный коэффициент.

Было определено, что $n = 2$, $a = 2950$ для раствора KH_2PO_4 (кривая 1, рис. 38), $a = 900$ для раствора K_2HPO_4 (кривая 2, рис. 38). Рассчитанные по формулам (II. 78) и (II. 79) значения удельной поверхности хорошо согласуются с экспериментально полученными данными.

Достаточно гибко можно менять пористость, изменяя температуру прокалики, сохраняя постоянной концентрацию P_2O_5 (рис. 39).

Возможность использования модифицированных соединений фосфора алюмосиликатов в качестве носителей при синтезе иных контактных масс или адсорбентов будет определяться, во-первых, степенью извлечения модификатора P_2O_5 и, во-вторых, сохранением той структуры, которая была получена после трансформации.

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

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

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

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

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

ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Отравление катализатора — это частичная или полная потеря активности под действием небольшого количества веществ, называемых контактными ядами [117—119]. Последние обычно поступают с исходной реакционной смесью, которую поэтому приходится тщательно очищать. Очистная аппаратура во многих производствах значительно более громоздка и обходится дороже при эксплуатации, чем сами реакторы. Исходя из этого, устойчивость катализатора к действию контактных ядов является важнейшим критерием его применимости в производстве. Нередко из нескольких предложенных катализаторов принимают для эксплуатации менее активные, но более устойчивые к отравлению.

Потеря активности происходит вследствие частичного или полного выключения активной поверхности катализатора. Механизм

отравления специфичен для данного яда и катализатора и многообразен. При отравлении контактных масс различают истинное отравление и блокировку [14, 16, 21].

Истинное отравление

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

При химическом отравлении возрастает энергия активации E . В случае адсорбционного отравления неоднородной поверхности энергия активации может возрастать монотонно либо ступенчато в результате покрытия сначала более, затем менее активных центров. При этом возможно изменение порядка реакции [120]. Адсорбционное отравление однородного катализатора (предельный случай) не сопровождается изменением истинной энергии активации, а наблюдаемая активность линейно зависит от концентрации яда на поверхности катализатора [14, 121].

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

Анализируя гиперболическую кривую отравления (рис. 40), можно заключить, что характер отравления изменяется по мере увеличения количества поданного на катализатор яда $G_{\text{я}}$ [28—30].

Простейшим выражением степени отравления γ_0 является отношение констант скоростей на отравленном k_0 и неотравленном k катализаторах [1]:

$$\gamma_0 = k_0/k \quad (\text{II. 81})$$

На участке 1—2 (см. рис. 40), почти параллельном оси абсцисс

$$k_0/k = 1 \quad (\text{т. е. } k_0 = k) \quad \text{и} \quad A_0/A = 1 \quad (\text{т. е. } A = A_0) \quad (\text{II. 82})$$

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

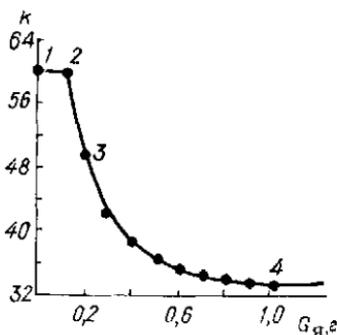


Рис. 40. Зависимость константы скорости окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе от количества поданного мышьяка $G_{\text{я}}$.

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

Участок гиперболы 2—3 может быть для удобства расчетов аппроксимирован в прямолинейный и охарактеризован соотношением [122—124]

$$A_0/A = 1 - \alpha G_{\text{я}} \quad (\text{II. 83})$$

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

Такая линейная зависимость может быть объяснена тем, что молекула яда адсорбируется на активном центре, не воздействуя на соседние [125, 126]. Скорость любой реакции u , в том числе и скорость «реакции» отравления катализатора, имеющей порядок n , равна

$$u = k C_{\text{я}}^n \quad (\text{II. 84})$$

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

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

На отрезке кривой 3—4 (см. рис. 40) снижение значения k происходит по гиперболическому закону:

$$\frac{A_0}{A} = \frac{\beta}{G_{\text{я}}^\gamma} \quad (\text{II. 85})$$

Постоянные величины β и γ находят экспериментально [122]. Так, для двух каких-либо точек гиперболы можно записать:

$$\begin{aligned} A_{03} G_{\text{я}3}^\gamma &= \beta \\ A_{04} G_{\text{я}4}^\gamma &= \beta \end{aligned} \quad (\text{II. 86})$$

$$\frac{A_{03}}{A_{04}} \left(\frac{G_{\text{я}3}}{G_{\text{я}4}} \right)^\gamma = 1$$

Откуда

$$\gamma = \frac{\lg A_{04} - \lg A_{03}}{\lg G_{\text{я}3} - \lg G_{\text{я}4}} \quad (\text{II. 87})$$

Зная γ , по формуле (II. 86) можно определить β . Постепенно кривая приближается к горизонтальному участку, параллельному оси абсцисс. Тогда при $m \rightarrow 0$ уравнение (II. 85) примет вид:

$$A_0/A = \beta \quad (\beta \ll 1) \quad (\text{II. 88})$$

Высокую токсичность первых порций яда (отрезки кривой 2—3, 3—4 на рис. 40) можно объяснить либо тем, что доля активной поверхности составляет лишь незначительную часть от всей поверхности, способной адсорбировать реагенты, либо изменением работы

выхода электрона из катализатора. Согласно электронной теории катализа, это изменение может повысить энергию активации каталитической реакции и таким образом понизить ее скорость [122, 123, 127].

При равномерной подаче яда и полном его поглощении катализатором кривые $k = f(\tau)$ и $A = f(\tau)$ подобны кривым $k = f(G_{\text{я}})$ и $A = f(G_{\text{я}})$. На отравление влияют также температура, давление и метод изготовления контактов. Повышение температуры, как правило, снижает действие ядов, что отчетливо видно на рис. 41. Иногда контактный яд в очень малых количествах активирует катали-

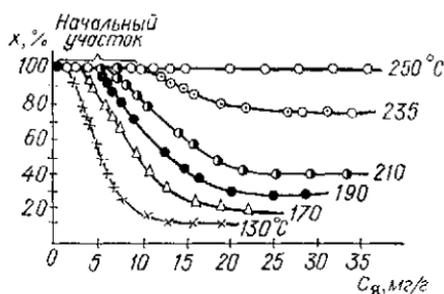


Рис. 41 Изменение степени превращения сероводорода (x) в зависимости от концентрации яда ($G_{\text{я}}$) в палладиевом катализаторе и температуры.

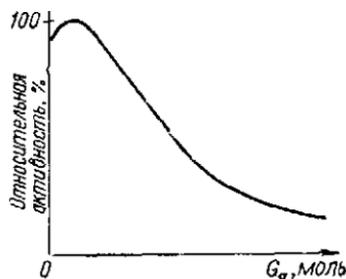


Рис. 42. Влияние количества аниона AsO_3^{3-} ($G_{\text{я}}$) на активность платинового катализатора в процессе гидрирования коричной кислоты.

затор. Так, анион AsO_3^{3-} в небольших дозах увеличивает активность платины в каталитической реакции гидрирования коричной кислоты, а в больших количествах — отравляет ее (рис. 42) [125].

Для расчета отравляемости катализаторов, кроме уравнения (II. 81), используют и другие выражения [1—3]. Боресков, оценивая отравляемость катализаторов, применял формулу:

$$\alpha = \frac{2,3}{G_{\text{я}}} \lg \frac{k}{k_0} \quad (\text{II. 89})$$

Количество яда, достаточное для отравления катализаторов, как правило, чрезвычайно мало [128, 129]. Так, потеря активности никелевым катализатором в реакциях гидрирования наступает в присутствии цианистого водорода в соотношении 1 : 20 000 000, сероводорода — 1 : 3 000 000, сулемы — 1 : 2 000 000 [128]. Отравляемость катализатора увеличивается с уменьшением его удельной поверхности [130, 131].

При использовании катализаторов нанесенного типа носитель может быть конкурентноспособным в отношении адсорбции яда. Некоторые носители связывают ядовитую примесь, защищая катализатор, как и определенные типы активаторов [2, 16, 117]. Кроме того, с ростом поверхности контакта за счет его тонкого распределения по поверхности носителя чувствительность к отравлению

уменьшается, а время, соответствующее начальному участку типичной кривой отравления, увеличивается (рис. 43) [2, 3, 124].

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

Действие яда может быть *селективным*, что дает возможность повысить избирательность катализатора. Так, проводят селективное отравление серебряных катализаторов галогенами, в результате чего реакция полного окисления этилена подавляется сильнее, чем реакция образования оксида этилена, и избирательность катализатора, таким образом, повышается [16, 132].

В результате этого многостадийную реакцию можно остановить на какой-либо из промежуточных стадий. Такое отравление названо *благоприятствующим* [21, 132, 133].

При изучении отравления катализаторов была установлена связь между токсичностью и молекулярным строением яда. Это явление Мэкстед назвал *якорным эффектом* [63]. При сравнении ядов, содержащих, например, ядовитый атом серы, оказалось, что токсичность яда, приходящаяся на 1 моль серы тем больше, чем больше молекулярная масса соответствующего соединения серы [21, 134].

Отравление может быть обратимым, необратимым, кумулятивным.

При обратимом отравлении (см. рис. 43, кривая 1) активность катализатора снижается до определенного уровня, соответствующего концентрации ядовитой примеси, а затем, при дальнейшем увеличении времени отравления τ_0 , остается неизменной. После исключения яда из газовой смеси активность катализатора восстанавливается по кривой 2.

Кривая 3 соответствует *необратимому отравлению*. Вещества, необратимо отравляющие катализатор, нельзя применять при изготовлении. Поэтому к чистоте сырьевых материалов, используемых в производстве катализаторов, предъявляются жесткие требования. Особенно приходится опасаться таких типичных ядов (для ряда процессов), как соединения серы, фосфора, мышьяка и др.

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

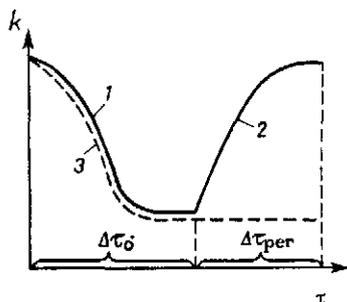


Рис. 43. Изменение константы скорости реакции во времени:

1 — при обратимом отравлении; 2 — при восстановлении активности (поступает без яда); 3 — при необратимом отравлении, $\Delta\tau_0$ — период отравления, $\Delta\tau_{\text{рег}}$ — период регенерации активности.

си активность катализатора восстанавливается лишь частично [1, 123, 135].

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

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

Механизм отравления связан с химическим составом катализаторов и соответственно типом катализа; он будет различен для электронного (гомолитического) катализа на полупроводниках и металлах и ионного (гетеролитического) катализа [16]. Наиболее сложен механизм отравления на металлических и полупроводниковых контактах [21, 121, 136]. Катализаторы полупроводникового типа более устойчивы к действию ядов, чем металлические [16]. Это, видимо, связано с большим содержанием в полупроводниках различных примесей, вследствие чего дополнительное введение тех или иных добавок не приводит к сильному модифицированию свойств. Процесс отравления полупроводниковых контактов изучен значительно меньше, чем металлических [16].

Отравление в результате блокировки

Активность катализатора может уменьшаться не только при истинном отравлении, но и вследствие изменения структурных характеристик [66], а также при механическом экранировании поверхности катализатора пылью или твердыми веществами, образующимися при катализе (блокировка). Для тонкопористых катализаторов, работающих при относительно низких температурах, блокировка контактной поверхности может происходить в результате объемного заполнения микро- и переходных пор в процессе адсорбции, капиллярной конденсации или осаждения микротвердых частиц из реагирующей смеси (например, углерода и смол при катализе реакций органических веществ).

Зауглероживание катализаторов наблюдается во многих процессах: крекинг [137—139], риформинг [140, 141], дегидрирование [142, 143] и др. Кокс, образующийся на поверхности катализаторов, всегда содержит некоторое количество водорода и по химическому строению представляет собой высококонденсированные ароматические углеводороды. Образование кокса принято считать побочной стадией основного каталитического процесса [14]. Отлагающийся кокс блокирует устья пор и увеличивает диффузионное торможение скорости основной реакции [142]. По существующим данным, кокс на катализаторах откладывается до определенного

предела — $C_{\text{пред}}$ [144]. Фактическое содержание кокса зависит от температуры, природы сырья, пористой структуры и химического состава катализаторов. Обычно в кинетической области $C_{\text{пред}}$ не равно объему пор катализатора, который определяет максимально возможное количество кокса. Так, для алюмосиликатного катализатора $C_{\text{пред}}$ никогда не превышает 48% (масс.), что составляет 56% объема пор [14]. При протекании реакции в диффузионной области отложение кокса по радиусу частиц можно описать следующим уравнением [66, 144]

$$C_{\text{макс}} = l^{n-2} \sqrt{\frac{rD}{2kC_0^{n-1}}} \quad (\text{II. 90})$$

где l — длина поры катализатора; C_0 — концентрация реагирующего вещества у устья поры; n — порядок реакции.

$$C_{\text{пред}} = C_{\text{макс}} \pi r_{\text{ср}}^{-2} \rho = l^{n/2} \pi r_{\text{ср}}^{-2} \rho \sqrt{r_{\text{ср}} D / 2kC_0^{n-1}} \quad (\text{II. 91})$$

где $r_{\text{ср}}$ — средний радиус пор; ρ — плотность кокса.

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

Активность контактных масс может также снижаться при изменении пористой структуры под действием высоких температур (спекание) [96, 97]. Так, катализатор крекинга нефти становится менее активным в результате спекания, которое существенно ускоряется, если прокаливание проводить в присутствии водяного пара [142, 145].

Регенерация контактных масс

Регенерация контактных масс столь же специфична, как и их отравление. Из возможных путей восстановления активности контактных масс наиболее существенными являются следующие [30]. Во-первых, летучий яд может быть удален с поверхности катализатора током чистого газа, жидкости или повышением температуры. Во-вторых, при химическом взаимодействии с реагентами яд может перейти в нетоксичную, слабо адсорбированную форму.

Регенерируют металлические контакты (в частности, никелевые), промывая их щелочами, спиртом, кислотами и другими растворителями [145]. Полную регенерацию отработанного катализатора осуществляют переплавкой. При этом органические примеси выгорают, а над расплавом собирается шлак, содержащий NiO и Al₂O₃ [146]. Необратимо отравленные платиновые катализаторы на силикатном носителе, серебряные на пемзе, ванадиевые массы БАВ и СВД регенерируют извлечением из них платины, серебра и ванадия кислотами или щелочами с последующим использованием металлов [147]. Предложены методы магнитной обработки катализатора [148].

Катализаторы, потерявшие активность вследствие блокировки поверхности при коксообразовании, регенерируют путем выжигания кокса кислородом воздуха при 550—700 °С. Таким образом регенерируется катализатор крекинга, проходя последовательно реактор, регенератор и транспортные линии. Так же восстанавливают серебряный катализатор на лемзе (конверсия метанола в формальдегид) и другие термостойкие контакты.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухленов И. П., Авербух А. Я., Тумаркина Е. С., Фурмер И. Э. Общая химическая технология. 3-е изд. Т. 1. М., Высшая школа, 1977. 286 с.
2. Мухленов И. П., Анохин В. Н., Проскуряков В. А. и др. Катализ в кипящем слое. 2-е изд. Л., Химия, 1978. 229 с.
3. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М., Госхимиздат, 1954. 348 с.
4. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М., Наука, 1967. 360 с.
5. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Пер. с англ. Под ред. Линсена Б. Г. М., Мир, 1973. 653 с.
6. Пинес Б. Я. — Успехи физических наук, 1954, т. 52, № 4, с. 502—558.
7. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1965. 473 с.
8. Гегузин Я. Е. Почему и как исчезает пустота. М., Наука, 1976. 206 с.
9. Бакли Г. Рост кристаллов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1954. 405 с.
10. Шехтер А. Б. — В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М., ГИТИ, 1955, с. 349—375.
11. Ивсенсен В. А. — ЖТФ, 1952, т. 22, № 4, с. 677—685.
12. Кингсри У. Д. Введение в керамику. Пер. с англ. М., Стройиздат, 1967. 499 с.
13. Гегузин Я. Е. Капля. М., Наука, 1973. 159 с.
14. Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации. Под ред. Поповского В. В. Новосибирск, Наука, 1976. 108 с.
15. Нива А. — Кагаку кодэе. Chem. Factory, 1962, v. 6, № 11, p. 13—16.
16. Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. 2-е изд. М., Химия, 1972. 453 с.
17. Ройтер В. А. Избранные труды. Киев, Наукова Думка, 1975. 108 с.
18. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев, Наукова Думка, 1977. 357 с.
19. Давидянц А. А., Первушкин Н. И. Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикагелей. М., Химия, 1972. 168 с.
20. Марголис Л. Я. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. М., Химия, 1967. 363 с.
21. Долгов Б. А. Катализ в органической химии. М., Госхимиздат, 1949. 560 с.
22. Андрушкевич М. М., Буянов Р. А., Котельников Г. Р. — В кн.: Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск, СО АН СССР. Институт катализа, 1977, с. 149—170.
23. Бассоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. Пер. с англ. М., Мир, 1966. 196 с.
24. Крылов О. В. Катализ неметаллами. М., Химия, 1967. 240 с.
25. Казанский В. Б. — Кипетика и катализ, 1970, т. 11, № 2, с. 455—466.
26. Николаев Л. А. Катализ в природе и промышленности. М., Просвещение, 1976. 126 с.
27. Амелин А. Г. Технология серной кислоты. М., Химия, 1971. 194 с.
28. Каталитические свойства веществ. Под ред. Ройтера В. А. Киев, Изд. АН УССР, 1968. 1461 с.

- 29 *Иоффе И И, Решетов В А, Добротворенный А М* Расчетные методы в прогнозировании активности гетерогенных катализаторов Л, Химия, 1977 203 с
- 30 *Боресков Г К* — Кинетика и катализ 1970, т 11, вып 1, с 5—15
- 31 *Баландин А А* Мультиплетная теория катализа М, МГУ Т I 1963 103 с, т 2, 1964 243 с
- 32 *Киселев А В* — В кн Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел М, Изд АН СССР 1958, с 47—69
- 33 Моделирование пористых материалов Под ред Карнаухова А П Новосибирск, Наука, 1976 189 с
- 34 Адсорбция и пористость Под ред Дубинина М М, Серпинского В М, Наука, 1976 357 с
- 35 *Киселев А В* — ДАН СССР, 1954, т 98, № 3 с 431—434
- 36 *Haring R E, Greencorn R A* — Am Inst Chem Eng J, 1970, v 16, № 3, p 477
- 37 *Томас Дж, Томас У* Гетерогенный катализ М, Мир, 1969 454 с
- 38 *Карнаухов А П* — Автореф докт дисс — Новосибирск, 1972 51 с.
- 39 *Rony P R* — Chem Eng Sci, 1968, № 23, p 1021—1025
- 40 *Schechter R S, Gudley J L* — A J C H E, 1969, v 15 № 3, p 339—342
- 41 *Грег С, Синг К* Адсорбция, удельная поверхность, пористость М, Мир, 1970 407 с
- 42 *Лукьянович В М* Электронная микроскопия в физико химических исследованиях М, Изд АН СССР, 1960 274 с
- 43 *Мухомов И П, Добкина Е И, Филиппова Э Г и др* — ЖПХ, 1971, т 44, № 3, с 643—645, т 44 № 6, с 1417—1420
- 44 *Брукхофф И К П, Линсен Б Г* Строение и свойства адсорбентов и катализаторов М, Мир, 1973 653 с
- 45 *Карнаухов А П* — Кинетика и катализ, 1971, т 12, № 4, с 1025—1033, № 5, с 1235—1242
- 46 *Заграфская Р В, Карнаухов А П, Фенелонов В Б* — Кинетика и катализ, 1975, т 16, № 6, с 1583—1590
- 47 *Акинская Н В, Давыдов В Я, Журавлев Л Т и др* — Коллоид ж, 1964, т 26, № 5, с 529—537.
- 48 Основные проблемы теории физической адсорбции АИ СССР Институт физической химии М, Наука, 1970 474 с
- 49 Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел М, Изд АН СССР, 1953 164 с
- 50 *Боресков Г К* — В кн Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе Новосибирск, Наука, 1970, с 5—15
- 51 *Киселев А В* — Вестн МГУ, 1961, т 5, с 31—51
- 52 *Неймарк И Е* — Укр хим ж, 1955, т 21, № 4, с 460—467
- 53 *Дубинин М М* Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей М, Военная академия химической защиты, 1965 72 с
- 54 *Dabini M M* — Quart Rev 1955, v 9 № 2, p 101—114
- 55 *Dabini M M* — In Industrial Carbon and Graphity Society of Chemical Industry, London, 1958, p 219—224
- 56 *Дубинин М М, Сахаров Л И, Рябиков Г А* — ЖФХ, 1958, т 32, с 1404—1406
- 57 *Киселев А В* — ЖФХ, 1949, т 23, № 4, с 452—468
- 58 *Зельдович Я Б* — Там же 1939, т 13, № 2, с 163—168
- 59 *Киперман С Л* Введение в кинетику гетерогенных каталитических процессов М, Наука, 1964 607 с
- 60 *Саттерфилд Ч Н* Массопередача в гетерогенном катализе М, Химия, 1976 239 с
- 61 *Слинько М Г, Малиновская О А, Бесков В С.* — Хим пром, 1967, № 9, с 641—646
- 62 *Боресков Г К* — В кн Гетерогенный катализ Т 6 — М, Л, Изд АН СССР, 1949, с 404—425
- 63 *Макстед Е, Уиллер Э* — В кн Катализ Вопросы теории и методы исследования М, ИЛ, 1955, с 100—151, 479—563
- 64 *Кафаров В В* Основы массопередачи М, Высшая школа, 1972. 494 с.

- 65 Рид Р, Шервуд Т Свойства газов и жидкостей М, Химия, 1971 702 с.
- 66 Wheeler A — In Advances in Catalysis and Related Subjects V III, № 5 Academic Press 1951, p 250—326
- 67 Ванадисвые катализаторы для контактного производства серной кислоты Под ред Илларионова В В и Гербурт Е В М, Госхимиздат, 1963 173 с
- 68 Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты Вып 10 М, НИИТЭХИМ, 1971 с 11
- 69 Мухленов И П, Добкина Е И, Дерюжкина В И, Козлова Е Г — Хим пром, 1971, № 8 с 600—602
- 70 Малиновская О А, Бесков В С, Слинько М Г Моделирование каталитических процессов на пористых зернах Новосибирск, Наука, 1975 264 с.
- 71 Боресков Г К, Чесалова В С — Хим пром, 1956, № 2, с 5—15
- 72 Дубинин М М — В кн Методы исследования катализаторов и каталитических реакций Т 4 Новосибирск, Наука, 1971, с 37—55
- 73 Мухленов И П, Арнаутова Г М, Добкина Е И — Изв вузов Отд Химия, 1975 т 18, № 5 с 757—759
- 74 Мухленов И П, Дерюжкина В И, Добкина Е И и др — В кн Межвузовский сборник по технологии неорганических веществ Л, ЛГУ, 1975, с 103—110
- 75 Мухленов И П, Добкина Е И — ЖПХ, 1973, т 46, № 9, с 1931—1935
- 76 Добкина Е И, Мухленов И П — Кинетика и катализ, 1974, т 15, № 2, с 531—533
- 77 Арнаутова Г. М, Мухленов И П, Добкина Е И — ЖПХ, 1975, т 48, с 2745—2746
- 78 Исследование гетерогенных каталитических процессов Под ред Мухленова И П Л ЛТИ им Ленсовета, 1976 103 с
- 79 Мухленов И П, Руденок М И, Филиппова З Г и др — Хим пром, 1967, № 6 с 423—426
- 80 Мухленов И П, Добкина Е И, Кузнецова С М и др — Там же, 1976, № 10 с 49—50
- 81 Мухленов И П, Сафонов И С, Филиппова З Г и др — Там же, 1977, № 1, с 35—36
- 82 Бронштейн И И, Семендяев К А Справочник по математике М, Гостехтеоретиздат 1953, 606 с
- 83 Ермоленко Н Ф, Эфрос М Д Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов Минск, Наука и техника, 1971 285 с
- 84 Ребиндер П А, Щукин Е Д, Марголис Л Я — В кн Научные основы подбора и производства катализаторов Новосибирск Наука, 1964, с 21—27
- 85 Скарченко В К Алюмосиликатные катализаторы Киев, Изд АН УССР, 1963 120 с
- 86 Цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы Труды ГрозНИИ Грозный, Чечено-Ингушское книжное изд, 1974 Вып 27, ч 1, 176 с, ч II, 53 с
- 87 Аилер Р К Коллоидная химия кремнезема и силикатов М, Госстройиздат, 1959 288 с
- 88 Катализаторы и каталитические процессы Под ред Соколовского В Д Новосибирск СО АН СССР 1977 189 с
- 89 Неймарк И Е, Шейнфайн Р Ю, Кругликова Н С, Стась О П — Коллоидн ж 1964 т 26, № 6, с 595—599
- 90 Шейнфайн Р Ю, Липкинд Б А, Стась О П, Неймарк И Е — Там же, с 734—738
- 91 Тарасова Д В, Оленькова И П, Дзисько В А и др — Кинетика и катализ, 1971, т 12, № 6, с 1546—1554
- 92 Кефели Л М Там же 1972, т 13, № 4, с 1020—1023
- 93 Клячко-Гурвич А Л, Рубинштейн А М — В кн Научные основы подбора катализаторов Т XI М, Наука, 1966, с 96—101
- 94 Мухленов И П, Добкина Е И, Филиппова З Г — В кн Тезисы сообщений научного совета по научным основам приготовления катализаторов Иваново 1976 с 17—18
- 95 Белоцерковский Г М — В кн Тезисы докладов научно-технической конференции ЛТИ им Ленсовета. Л., 1965, с 170—171.

- 96 *Рис Г Е* — В кн Катализ Катализаторы органических реакций М., ИЛ, 1955, с 37—107
- 97 *Агафонов А В* Алюмосиликатные катализаторы М., 1952 85 с
- 98 *Никитин Ю С* — В кн Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции М., МГУ, 1957, с 170—174
- 99 *Киселев А В* — В кн Методы изучения катализаторов Т V М., Л., Изд АН СССР, 1948 с 230—257
- 100 *Пинес Б Я* — Журн ВХО, 1960 т 5, № 2, с 173—180
- 101 *Добкина Е И* — Автореф докт дисс Л., ЛТИ им Ленсовета, 1974
- 102 *Мухленов И П, Шведова Н В, Добкина Е И* — ЖПХ 1977, т 50, № 9, с 210
- 103 *Ройтер В А и др* Каталитическое окисление нафталина Киев Изд АН УССР, 1963 108 с
- 104 Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции «Физико-химическое исследование фосфатов Мишк, 1976, с 207—208
- 105 *Филиппова З Г* — Автореф канд дисс Л., ЛТИ им Ленсовета, 1975
- 106 *Мухленов И П, Трабер Д Г, Дерюжкина В И и др* — В кн Массообменные процессы химической технологии Вып 1 М., Л., Химия, 1965, с 147
- 107 *Мухленов И П, Дерюжкина В И, Добкина Е И и др* — В кн Гидродинамика, тепло- и массообмен в псевдооживленном слое Иваново, 1971, с 84—90
- 108 *Добкина Е И, Дерюжкина В И, Мухленов И П* — Кинетика и катализ, 1965, т 6, № 2, с 352—355
- 109 *Мухленов И П, Добкина Е И, Трабер Д Г и др* — Хим пром, 1965, № 10, с 751—758
- 110 *Добкина Е И, Мухленов И П* — В кн Труды 4 Всесоюзной конференции по вопросам адсорбции М., Наука, 1976, с 62—63
- 111 *Сифонов И С, Мухленов И П, Добкина Е И и др* — Хим пром 1970, № 9, с 47—49
- 112 *Семенов Г И Мухленов И П, Матвеева Н П и др* — Там же, 1973, № 12, с 916—918
- 113 *Куколев Г В* Химия кремния и физическая химия силикатов М., Высшая школа, 1966 463 с
- 114 *Анохин В Н, Мухленов И П, Чечко В А* — ЖПХ, 1967, т. 40, № 5, с 973—978
- 115 *Кузнецова С М* — Автореф канд дисс, 1972
- 116 *Мухленов И П, Черепков Г В, Добкина Е И и др* — Изв вузов Химия и хим технол, 1973, т 41, № 8, с 1297—1299
- 117 *Мэкстед Э* Катализ и его промышленное применение Пер с англ М., ОНТИ 1936 576 с
- 118 *Ашмор П* Катализ и ингибирование химических реакций М., Мир, 1966, 507 с
- 119 Гетерогенный катализ Проект терминологии, предложенный ЮПАК Пер с англ Под ред Музыкантова В С Новосибирск Институт катализа, 1973 30 с
- 120 *Рогинский С З* Адсорбция и катализ на гетерогенных поверхностях М., Л., Изд АН СССР, 1948 643 с
- 121 *Ридил Э* Развитие представлений в области катализа М., Мир, 1971 251 с
- 122 *Лессхин И Г, Мухленов И П* — ЖПХ, 1950, т 23, № 5, с 449—459.
- 123 *Иванова Р С, Мухленов И П* — Там же 1963, т 36, № 4, с 737—741; 1965, т 43, № 10 с 2328—2330
- 124 *Мухленов И П, Гурьянова Л И, Добкина Е И* — Хим пром, 1972, № 2, с 116—119
- 125 Краткая химическая энциклопедия Т 2 М., Советская энциклопедия, 1963, с 455—486
- 126 *Семенова Р А, Штейнберг Б И, Будкина О Г и др* — Хим пром, 1970, № 8 с 592—594
- 127 *Maxted E B* — In Advances in Catalysis Vol III № 5 Academic Press, 1951, p 129—176
- 128 *Захарьевский М С* Кинетика и катализ Л., ЛГУ, 1963 226 с.

- 129 *Минчев Х М, Кондратьев Д А* — Изв АН СССР ОХН, 1960 № 2, с 300—306
- 130 *Любарский Г Д, Авдеева Л Б* — Кинетика и катализ, 1962 т 3, вып 1, с 123—132
- 131 *Любарский Г Д, Авдеева Л Б* — Там же 1963, т 4 вып 3, с 409—415
- 132 *Vaccaredda M* — In Handbuch der Katalyse Bd 6 Heterogene Katalyse III — Wissn, 1913 S 231—297
- 133 *Salch I M* — Trans Faraday Soc, 1970, v 66, p 242—565
- 134 *Maxted E V, Evans H C* — J Chem Soc, 1937, p 1094—1008
- 135 *Мухомов И П* — ЖПХ, 1952 т 25 № 8 с 793—796
- 136 *Филиппов Ю В, Лебедев В П* — ЖФХ, 1966, т 40 № 8, с 1846—1853
- 137 *Камакин А М, Романкова И К, Оглоблина Л И и др* — В кн Химия и технологии переработки нефти и газа Труды ГрозНИИ 1959, вып 4, с 90—100
- 138 *Танатаров М А, Левинтер М Б, Панченко Г М* — В кн Кинетика и катализ Труды МИИХ и ГПИ им акад И М Губкина, 1957, вып 69, с 131—137
- 139 *Колесникова Т А, Эйгенсон А С* — Нефтехимия, 1970, т 10, № 2, с 209—213
- 140 *Маслянский Г Н, Бурсиан И Р, Шишкин В В* — Хим и технол топлив и масел, 1965, № 1 с 2—6
- 141 *Шаймарданов Н М, Танатаров М А, Левинтер М Е* — Нефтехимия, 1970, т 10, № 3, с 371—375
- 142 *Буянов Р А* Закоксовывание и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК Новосибирск, Наука, 1968 64 с
- 143 *Афанасьев А Д, Буянов Р А* — Кинетика и катализ, 1970, т 10, № 1, с 37—41
- 144 *Левинтер М Е, Панченко Г М, Танатаров М А* — Хим и технол топлив и масел, 1966, № 3 с 9—13
- 145 *Сивков И К, Мигулин Б Ю* — ЖПХ, 1941, т 14, № 3, с 400—404
- 146 *Кронова А И* — Изв вузов Цветная металлургия, 1958, т 4, с 91—93.
- 147 *Масагутов Р М* — Автореф докт дисс Свердловск, 1969
- 148 *Масагутов Р М* Люмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов. М., Химия, 1975 272 с.

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

Качество катализаторов определяет основные показатели химических производств, использующих контактные массы, — выход полезного продукта, интенсивность процесса, длительность непрерывной работы реакторов [1, 2].

Для успешного развития производства контактных масс необходимо широко поставленное исследование по усовершенствованию рецептур синтеза катализаторов и разработке новых образцов. Даже при известной рецептуре выпуск катализатора требуемого состава является чрезвычайно сложной задачей. Для получения катализатора заданного состава, структуры и прочности необходимо строжайшее сохранение соотношения исходных компонентов, отсутствие в них примесей, соблюдение параметров технологического процесса (температуры, давления, концентрации и т. д.).

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Производство контактных масс включает следующие основные этапы:

1. Получение исходного твердого материала, который обычно кроме веществ, входящих в состав конечного катализатора, содержит вещества, подлежащие в дальнейшем удалению. Исходными твердыми материалами могут служить: при изготовлении Al_2O_3 — выделенный из раствора гель, например $Al(OH)_3$; при изготовлении оксидных и металлических катализаторов — соли летучей или нестойкой кислоты (нитраты, карбонаты, ацетаты, хроматы и др.).

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

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

Катализаторы классифицируют по способам производства, учитывая особенность метода приготовления и химическую природу

катализатора [3]. Припимая это за основу, контактные массы условно делят на следующие типы: осажденные, на носителях, полученные механическим смешением компонентов, плавные, скелетные, природные, органические, цеолитные и коллоидные.

Рассмотрим некоторые общие вопросы.

Исходное сырье для приготовления контактных масс должно удовлетворять определенным требованиям: постоянство химического и фазового составов, отсутствие вредных примесей, требуемый размер частиц, нужная влажность, возможно меньшая стоимость и т. д. Однородность химического состава катализатора в значительной степени определяется постоянством химического состава сырья, размером частиц в нем, влажностью, способом и продолжительностью перемешивания исходных составляющих, а также условиями их транспортировки, загрузки и хранения.

Фазовый состав сырья может влиять на пористую структуру катализатора. Так, оксид алюминия, полученный из байерита, имеет большую удельную поверхность и гораздо меньший диаметр пор, чем оксид алюминия из бемита [3, 4].

Некоторые вещества в очень незначительных количествах сильно уменьшают активность и избирательность катализатора. Основное количество нежелательных примесей находится в сырье. Требования к чистоте исходных компонентов связаны со стоимостью конечного продукта. Практически допускаемая степень загрязнения может колебаться в широких пределах. Например, серебряные катализаторы окисления этилена до оксида этилена очень чувствительны к содержанию серы [3]. Ванадиевые же контактные массы окисления ароматических углеводородов практически не чувствительны к большим дозам серы и ее соединений. Нецелесообразно применять в производстве катализаторов особо чистые сорта сырья. Кондиции на сырье обусловлены прежде всего допустимым содержанием специфических для данного катализатора ядов и могут быть значительно менее строгими в отношении безвредных примесей.

Другой возможный источник примесей — техническая вода, используемая для растворения, разбавления, промывки и т. д. При особо важных операциях в ряде производств используют очищенную или даже дистиллированную воду [5, 6].

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

Основные процессы в производстве катализаторов относятся к группам гидродинамических, тепловых, диффузионных, механических, химических.

Гидродинамические процессы включают перемещение жидкостей, разделение суспензий, перемешивание. Для перемещения жидких реагентов и промежуточных продуктов используют различные насосы: поршневые, центробежные, струйные и др. Суспензии разделяют отстаиванием, фильтрованием. Для перемешивания

реагентов широко применяют различные конструкции мешалок: пропеллерные, турбинные, лопастные, рамные, якорные и т. д.

К *тепловым процессам* относят нагревание, охлаждение, выпаривание, конденсацию паров [7]. Для нагревания в катализаторных производствах используют глухой или острый пар, горячую жидкость, топочные газы, электрический ток.

Экстракция из пористых твердых тел, растворение, кристаллизация, адсорбция и сушка, широко используемые в технологии контактных масс, относятся к *массообменным (диффузионным) процессам*. Наиболее часто, практически во всех технологических схемах, применяют сушку различных материалов.

Механические процессы включают перемещение твердых частиц, измельчение, классификацию, формовку и другие операции. Перемещение твердых материалов достигается с помощью транспортеров, шнеков, элеваторов, пневмотранспорта. Для измельчения (раздавливание, удар, истирание, раскалывание) используют дробилки и мельницы. Классификацию сырья и готовой продукции проводят в грохотах, гидравлических классификаторах, воздушных сепараторах.

Химические процессы в производстве катализаторов весьма разнообразны. Они могут проходить гомогенно в жидкой или газовой фазе и в гетерогенных системах. Широко применяют гетерогенные процессы, в которых химические реакции сопровождаются диффузией и переходом компонентов из одной фазы в другую. В системе газ — жидкость часто используют процессы хемосорбции газовых компонентов и обратные процессы десорбции с разложением молекул жидкой фазы. В системе газ — твердое вещество также применяют хемосорбцию и десорбцию; в системах жидкость — твердое вещество и жидкость — жидкость — избирательную экстракцию с образованием новых веществ в экстрагенте. Сложные многофазные процессы с образованием новых веществ происходят при термообработке катализаторов. При этом, как правило, в общем твердофазном процессе принимают участие появляющаяся при нагревании эвтектическая жидкая фаза или компоненты газовой фазы.

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

При *экструзии* [3] влажный осадок (часто со связующим) выдают в виде шнура из непрерывно действующего шнекового или гидравлического пресса. Форма и поперечный размер гранул определяются отверстиями в формующей головке пресса. На выходе из головки шнур контактной массы режут вращающимся по-

жом или натянутой струной, а образующиеся цилиндрики подхватываются ленточным транспортером.

Таблетирование [3, 8] проводят на таблеточных машинах под давлением до 30 МПа (300 кгс/см²). В зависимости от формы матрицы и пуансона получают гранулы в виде цилиндров, колец, седел, звездочек и т. д. В качестве связующих материалов используют тальк, графит, жидкое стекло, некоторые органические кислоты и другие вещества [2, 9].

Вмазывание пасты в отверстия перфорированной стальной пластины возможно для гранулирования осадков различной природы и консистенции [10, 11]. Размер получаемых гранул определяется толщиной пластины и диаметром отверстий. После подсушки гранулы выбивают из пластины специальным штампом либо выдавливают сжатым воздухом. Монолитные катализаторы иногда измельчают на щековых дробилках, и рабочую фракцию отделяют на виброситах или в барабанных сепараторах [12, 13]. При этом частицы имеют неправильную форму, наблюдается большое количество отходов в виде осколки и пыли, но диапазон получаемых размеров зерна может быть очень широк.

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

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

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

Заданный тип пористой структуры и удельной поверхности получают различными приемами в зависимости от природы изготавливаемого катализатора. В осажденных контактных массах это во многом зависит от условий осаждения (рН среды, концентрации исходных растворов, температуры, скорости осаждения, времени созревания осадков), промывки и термообработки [14—16]. Катализаторы, получаемые путем пропитки активными составляющими пористого носителя, сохраняют в основном его вторичную структуру [17, 19]. При сухом смешении компонентов пористость во многом определяется способом формования, степенью измельчения исходной шихты, добавкой специальных веществ [20]. Немаловажное значение на формирование структуры оказывают также температура и время термообработки катализатора [21—23].

Оптимальный размер гранул определяют минимумом суммарных расходов на производство контактной массы, транспортировку реагентов и преодоление гидравлического сопротивления массы в процессе работы [24, 25].

Механическая прочность гранул достигается правильно выбранным способом формовки, условиями термообработки. Например, увеличению прочности способствует спекание первичных кристаллитов по механизму межкристаллической диффузии, цементация частиц под влиянием специальных добавок — упрочнителей [26], вводимых в состав шихты, использование износостойчивых носителей [27].

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

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

ОСАЖДЕННЫЕ КОНТАКТНЫЕ МАССЫ

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

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

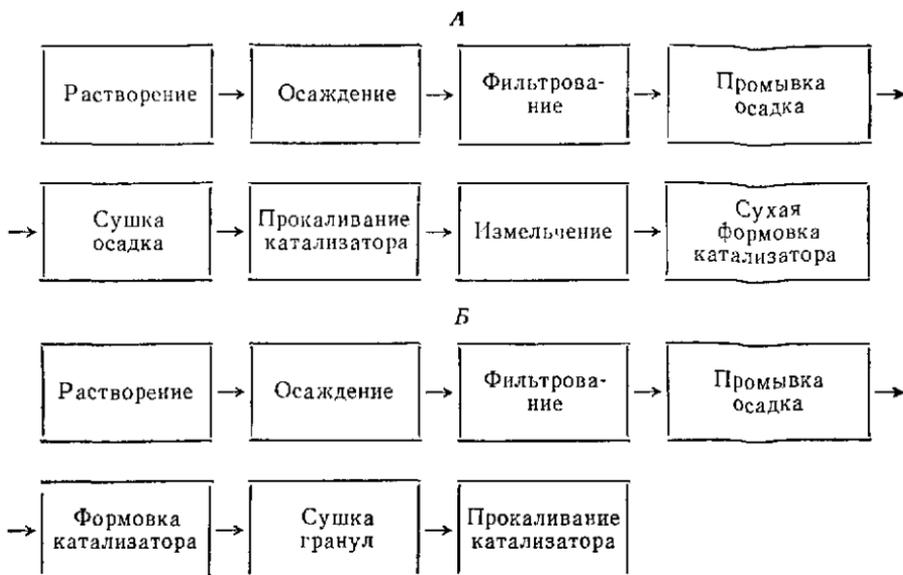
Различные силикагели, алюмогели, алюмосиликаты, применяемые для крекинга, гидратации, дегидратации, алкилирования и изомеризации углеводородов, имеют кислую поверхность. В процессе их получения при сливании соответствующих растворов выпадает в осадок кремниевая или алюмокремниевая кислота, гидроксид алюминия.

Образование солевых осажденных катализаторов сопровождается выпадением соли, из-за которой в последующих технологических операциях может измениться состав. Так, в производстве фенола парофазным гидролизом хлорбензола применяют катализатор, полученный осаждением трикальцийфосфата аммиаком из раствора CaCl_2 и фосфата натрия [28].

Общая технологическая схема

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

С х е м а 1. Приготовление осажденных катализаторов при сухом (А) и влажном (Б) способах формовки



Растворение — процесс перехода твердой фазы в жидкую. В растворенном и в значительной мере диссоциированном состоянии увеличиваются подвижность и химическая активность молекул. В производстве осажденных катализаторов растворяют практически чистые твердые соединения (чаще всего соли в воде), перевод которых в раствор позволяет ускорить проведение последующих химических реакций.

Средняя (суммарная) скорость процесса, определяемая количеством вещества G_p , которое растворяется за время τ_p , равна [7]

$$\frac{G_p}{\tau_p} = \frac{D}{\delta} F_{ср} (C_p - C_o) = \beta F_{ср} (C_p - C_o) \quad (\text{III. 1})$$

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

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

Другим фактором, ускоряющим процесс, является температура. С ростом температуры увеличивается значение коэффициента диффузии D и соответственно массоотдачи вследствие уменьшения вязкости жидкой фазы. Для большинства веществ с повышением температуры растворимость в воде (C_p) непрерывно возрастает. Одновременно повышается и скорость растворения. К таким веществам относятся большинство хлоридов, нитратов, солей аммония. Однако у таких солей, как Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , с ростом температуры растворимость вначале повышается, а затем уменьшается и при определенной температуре практически доходит до нуля [29].

Более быстрому растворению способствует измельчение исходного сырья, т. е. возрастание F_{cp} .

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

Осаждение — процесс образования твердой фазы в результате химической реакции при сливании растворов исходных компонентов. Переход растворенного вещества в осадок — совокупность двух процессов: образования зародышей твердой фазы и роста кристаллов [7, 30] или укрупнения гелеобразных частиц при одновременном их осаждении. Каталитически активными формами являются термодинамически неустойчивые состояния вещества, процесс образования которых следует проводить в условиях, далеких от равновесия. Кристаллизация ускоряется при понижении температуры.

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

$$n = A \left(\frac{C}{C_p} - 1 \right) \quad (\text{III.2})$$

где A — коэффициент пропорциональности; C — концентрация раствора.

Чем больше пересыщение C/C_p , тем больше образуется центров кристаллизации и тем более мелкий и активный получается осадок [30]. Для увеличения числа зародышей кристаллизации следует использовать концентрированные исходные растворы. Повышение температуры и рН среды, а также увеличение ионной силы раствора способствуют уменьшению n .

Скорость образования зародышей зависит также от механического воздействия на раствор.

Перемешивание вносит, по-видимому, ту энергию, которая необходима для начала процесса кристаллизации. Благоприятствуют образованию зародышей воздействие электрического, магнитного полей, ионизирующее излучение, внесение в зону зародышеобра-

зования кристаллитов данного вещества или посторонних включений.

В технологии важны скорости осаждения и фильтрования, влажность осадка, зависящая главным образом от размера частиц, удельной поверхности и плотности, а также от степени гидратации (сольватации) и набухания частиц [30]. Образование осадка может определяться скоростями зарождения и роста частичек, а также скоростью их осаждения в растворе.

Количество G_{oc} осажденного за время τ_{oc} твердого вещества из раствора при росте кристаллов описывают обычным уравнением скорости гетерогенного процесса [31]

$$\frac{dG_{oc}}{d\tau_{oc}} = kF_{oc} (C - C_p) \quad (III.3)$$

где F_{oc} — поверхность образующегося осадка.

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

Соотношение между первичными и вторичными кристаллами и характер упаковки первичных кристаллов в объеме реального вторичного кристалла оказывает существенное влияние на технологию катализаторов (фильтруемость, реологические свойства осадков, усадку при сушке) и их свойства — удельную поверхность, пористую структуру, термостойкость, топочимические превращения при прокаливании, активность [32].

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

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

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

3. Ориентированное наращивание зародышей сначала на определенные грани центра кристаллизации, а далее на такие же грани вторичного кристалла. При этом в зависимости от условий старения осадка образуются разнообразные морфологические структуры вторичных кристаллов гидроксида [32].

По способности к кристаллизации гидроксиды можно разбить на три группы:

1) аморфные, практически не кристаллизующиеся, например силикагель;

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

3) аморфные гидроксиды Ti , Zr , Fe , Cu , Al , а также гидратированные оксиды пятивалентной сурьмы и четырехвалентного олова

кристаллизуются сравнительно медленно; часто этот процесс сопровождается химическими и фазовыми превращениями [33].

Скорость осаждения для частиц шарообразной формы можно рассчитать по уравнениям [7]:

$$\omega_{oc} = \frac{d_3^2 g (\rho_{тв} - \rho)}{18\mu} \quad (\text{ламинарная область, } Re \leq 2) \quad (\text{III. 4})$$

$$\omega_{oc} \approx 0,78 \frac{d_3^{0,43} (\rho_{тв} - \rho)^{0,715}}{\rho^{0,283} \mu^{0,43}} \quad (\text{переходная область, } 2 < Re < 500) \quad (\text{III. 5})$$

$$\omega_{oc} \approx 5,46 \sqrt{\frac{d_3 (\rho_{тв} - \rho)}{\rho}} \quad (\text{турбулентная область, } Re > 500) \quad (\text{III. 6})$$

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

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

$$\omega'_{oc} = \Phi \omega_{oc} \quad (\text{III. 7})$$

Для округлых частиц $\Phi \approx 0,77$, для угловатых — $\Phi \approx 0,66$, продолговатых — $\Phi \approx 0,58$, пластинчатых — $\Phi \approx 0,43$ [7].

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

Характер выделяющегося осадка (дисперсность, пористость, форма частиц) определяется температурой осаждения, pH среды, исходным составом раствора, его концентрацией, интенсивностью перемешивания, порядком слива растворов, или условиями введения осадителя [3, 30]. Форма частиц суспензий весьма разнообразна: близкая к сферической, игольчатая, палочкообразная и т. д.

Периодическое осаждение, даже при получении однокомпонентных катализаторов и интенсивном перемешивании, дает неоднородный по составу продукт. Непрерывное осаждение позволяет получить более однородный катализатор, поскольку в этом случае все время сохраняются постоянными концентрация реагентов и pH раствора [3]. При получении многокомпонентных и многофазных контактных масс достичь микрооднородности еще сложнее. Вследствие различной растворимости осажденных соединений состав твердой фазы в начале и конце осаждения может оказаться неодинаковым. Это бывает, например, при соосаждении смесей гидрок-

сидов металлов из растворов солей. Осаждение не происходит одновременно, а определяется рН среды [34]:

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

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

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

Чаще всего применяют *периодическое* осаждение, при котором в раствор исходных компонентов вливают осадитель. Осаждение ведут при непрерывноизменяющихся условиях (концентрации, рН и др.).

Для увеличения однородности осадка иногда ведут осаждение в буферном электролитном растворе с рН, соответствующим рН осаждения. В буфер подают растворы исходных компонентов, причем скорость подачи одних растворов сохраняется постоянной на протяжении всего процесса осаждения, а скорость подачи других поддерживают постоянным рН.

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

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

При *непрерывном* осаждении на протяжении всего процесса в реактор подают растворы исходных компонентов, а из реактора непрерывно отводят получающийся осадок в виде суспензии или пульпы.

Последние фильтруют либо разделяют твердую и жидкую фазы другими способами.

Фильтрация. Скорость процесса пропорциональна движущей силе и обратно пропорциональна сопротивлению. Обычно, ввиду небольшого размера пор в слое осадка и фильтровальной перегородке, а также малой скорости движения жидкой фазы в порах, можно считать, что фильтрование протекает в ламинарной области [7]. Тогда скорость фильтрования в каждый момент прямо пропорциональна разности давлений ΔP , но обратно пропорциональна вязкости $\mu_{ж}$ жидкой фазы суспензии, общему гидравлическому сопротивлению слоя осадка $R_{ос}$ и фильтровальной перегородки $R_{ф.п}$

$$\frac{dv_{ф}}{d\tau_{ф}} = \frac{S_{ф} \Delta P}{\mu_{ж} (R_{ос} + R_{ф.п})} \quad (III.8)$$

где $v_{ф}$ — объем фильтрата; $\tau_{ф}$ — продолжительность фильтрования; $S_{ф}$ — поверхность фильтрования.

Важной характеристикой осадка, получающегося при фильтровании суспензии, является порозность ϵ [35], т. е. отношение объема каналов между зернами $v_{св}$, занятого в момент фильтрования жидкостью, к общему объему осадка $v_{ос}$

$$\epsilon = \frac{v_{св}}{v_{ос}} = \frac{v_{ос} - v_{тв}}{v_{ос}} = 1 - \frac{v_{тв}}{v_{ос}} = 1 - \frac{G_{тв}}{\rho_{тв} v_{ос}} \quad (III.9)$$

где $v_{тв}$ — объем зерен в осадке; $G_{тв}$ — количество твердой фазы.

Иногда порозность осадка [35] удобнее выражать отношением объема, занимаемого каналами, к объему твердых частиц осадка. Тогда

$$\epsilon' = \frac{v_{ос} - v_{тв}}{v_{тв}} = \frac{v_{ос} \rho_{тв}}{G_{тв}} - 1; \quad \epsilon = \frac{\epsilon'}{1 + \epsilon'} \quad (III.10)$$

В зависимости от свойств осадка и определяемых ими свойств пульпы, а также специфики последующих операций переработки осадка используют фильтры разнообразных конструкций: барабанные, дисковые вакуум-фильтры, плиточно-рамные, фильтр-прессы и др.

Часто при производстве контактных масс из осадка необходимо удалить те компоненты, которые растворены в фильтрате или адсорбированы на поверхности осадка. В этом случае требуется промывка осадка на фильтре либо репульпационная промывка с повторением фильтрования.

Промывка осадка на фильтре позволяет сравнительно небольшим количеством промывного раствора вытеснить захваченный осадком фильтрат. Однако, как правило, осадки на фильтре распределены неравномерно, поэтому промывка их сопровождается образованием каналов в осадке, и эффективность отмывки резко падает [7, 30]. Более надежна, но и более трудоемка фильтратно-репульпационная промывка.

Длительность промывки определяют по уравнению:

$$\tau_{пр} = \frac{\mu_{пр} R_{ос} v_{ос} v_{св}^3}{\Delta P_{обц} F_{обц}^2} \quad (III.11)$$

где $\mu_{пр}$ — вязкость промывных вод; $R_{ос}$ — удельное сопротивление осадка; $v_{ос}$ — объем осадка, соответствующий единице объема фильтрата; $v_{пр}$ — объем промывных вод; $\Delta P_{общ}$ — общая потеря напора при фильтровании (давление раствора); $F_{общ}$ — общая поверхность фильтра.

При использовании реагентов, образующих в виде побочных продуктов термически нестойкие соли, например нитрат аммония, промывку можно или совсем исключить или проводить неполностью.

После фильтрования и промывки осадки содержат обычно около 10—60% влаги (чаще всего 25—30%), которую необходимо удалить, т. е. провести процесс сушки.

Сушку по способу подвода теплоты разделяют на: *конвективную* — непосредственное соприкосновение осадка с сушильным агентом, *контактную* — передача теплоты от стенки сушилки к материалу за счет теплопроводности последнего, *электрическую* — с использованием токов высокой частоты или джоулевой теплоты [7, 30].

Несколько обособлена *распылительная* сушка, при которой твердые сухие частицы получают при испарении влаги из диспергируемого на мелкие капли раствора или суспензии. Этот метод, являясь, по существу, конвективным, позволяет одной операцией заменить процессы фильтрования, сушки и формования, однако требует больших затрат энергии. Распылительное испарение раствора можно сочетать с последовательно установленными сушилками кипящего слоя.

Скорость сушки зависит от характера связи влаги с материалом и механизма перемещения ее из глубины твердого тела к поверхности испарения, определяемого главным образом порозностью ϵ осадка. Осадки грубокапиллярной структуры (диаметр каналов более 10 мкм) высушивают быстрее, чем материалы, состоящие из тонкокапиллярных частиц [7]. Если находящаяся в осадке влага содержит растворенные вещества, скорость сушки замедляется из-за отложения этих веществ на стенках каналов (пор), а это приводит к уменьшению размеров последних. В процессе сушки наибольшее значение имеют размеры и форма частиц, влажность, стойкость материала к нагреванию [36]. Шарообразные частицы высушиваются быстрее цилиндрических (равного радиуса), а цилиндрические — быстрее пластинчатых (толщина которых равна диаметру цилиндра).

На кинетической кривой сушки (рис. 44) различают два участка, соответствующие периодам постоянной и убывающей скорости высушивания. Средняя влажность материала в первом из

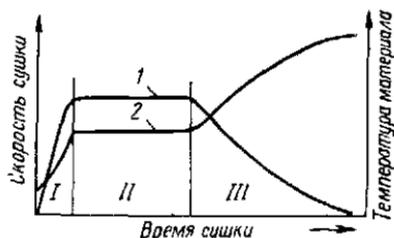


Рис. 44. Зависимость скорости сушки (кривая 1) и температуры материала (кривая 2) от времени сушки.

Периоды: I — нагревания; II — постоянной скорости; III — убывающей скорости.

упомянутых периодов равномерно убывает в основном за счет уменьшения влажности глубинных слоев. Уменьшение скорости сушки во втором периоде вызвано тем, что скорость испарения влаги с поверхности выше скорости подвода влаги к поверхности из объема осадка.

В общем случае скорость сушки u определяют по уменьшению влажности материала dW за некоторый бесконечно малый промежуток времени $d\tau$:

$$u = dW/d\tau \quad (\text{III. 12})$$

Расчетные уравнения для определения основных показателей сушильного агрегата весьма разнообразны и определяются конструкцией сушилок (см. гл. IV).

В производстве осажденных контактных масс используют туннельные, ленточные, распылительные сушилки, аппараты кипящего слоя, вращающиеся печи.

Прокаливание — одна из важных операций при изготовлении контактных масс. При прокаливании, вследствие термической диссоциации, получается собственно активное вещество катализатора. Условия прокаливания (температура, время, среда) в значительной степени определяют средний диаметр пор и размер поверхности полученной контактной массы [37—39]. Прокаливание обычно проводят при температуре, равной или превышающей температуру каталитической реакции. В крупнотоннажных производствах катализаторов применяют прокалочные печи с непосредственным обогревом катализатора нагретым воздухом или дымовыми газами (в частности, вращающиеся печи), реакторы шахтного типа, взвешенного слоя и др. В малотоннажных производствах катализаторов часто используют муфельные печи с электрическим нагревом.

Схемы производства осажденных контактных масс различаются **способом формовки** последних (см. схему 1).

По схеме А предусматривается сухая формовка материала методом таблетирования, гранулирования на тарельчатом грануляторе, дробления (см. ниже). Таблетирование и гранулирование требуют измельчения прокаленного катализатора до тонкодисперсного состояния [9, 40]. При плохом гранулировании к порошку добавляют связующие материалы, которые должны быть инертными по отношению к катализируемой реакции и стабильными в условиях процесса [3].

Для катализаторов, получаемых по схеме Б, пригодны различные способы формовки влажной пасты, изложенные выше.

Разнообразная формовка позволяет получать частицы любой формы и размеров, регулировать поверхность и пористость катализатора, изменять механическую его прочность. Износостойчивые контакты, используемые для работы в кипящем слое, лучше формовать методом коагуляции, дающим сферические высокопрочные гранулы. Однако область применения этого метода ограничивается относительно малоподвижными гелями коллоидных веществ. Для

осажденных катализаторов наиболее характерна технология крупнотоннажного производства гранулированного алюмосиликатного катализатора крекинга нефтепродуктов.

Производство алюмосиликатных катализаторов

В настоящее время разработано и освоено промышленное производство различных типов алюмосиликатных катализаторов: таблетированного, гранулированного (шарикового), микросферического [41—43]. Они различаются не только способом формования, но и содержанием Al_2O_3 (от 7 до 30%), различных примесей и добавок [44—46].

Рассматриваемые катализаторы представляют собой смешанные оксиды алюминия и кремния, содержащие в качестве активатора небольшие количества воды [47, 48]. Они получили разнообразное применение в промышленности в процессах крекинга, алкилирования, полимеризации, изомеризации и т. д. Это типичные представители катализаторов кислотно-основного катализа. В процессе приготовления происходит поликонденсация гелей Al_2O_3 и SiO_2 с образованием связей $-Si-O-Al-$. Это не исключает наличия в алюмосиликатах и связей типа $-Si-O-Si-$ или $-Al-O-Al-$.

Рассмотрим технологию микросферического катализатора, используемого в каталитических крекинг-процессах с кипящим слоем катализатора, а также в процессах изомеризации и полимеризации.

Катализатор имеет следующий фракционный состав:

Размер частиц, мкм	Менее 20	40—20	75—40	150—75	400—150
Содержание, %	3,5	17	56	13,5	10

Характеристика катализатора:

Насыпная плотность, $г/см^3$	0,7—0,8
Удельная поверхность, $м^2/г$	Около 500
Средний диаметр пор, мм	Примерно 4

Химический состав катализатора, % (масс.):

SiO_2	86—87	CaO, Na_2O, MgO	Около 1
Al_2O_3	12—13	Fe (в пересчете на Fe_2O_3)	Не более 0,2

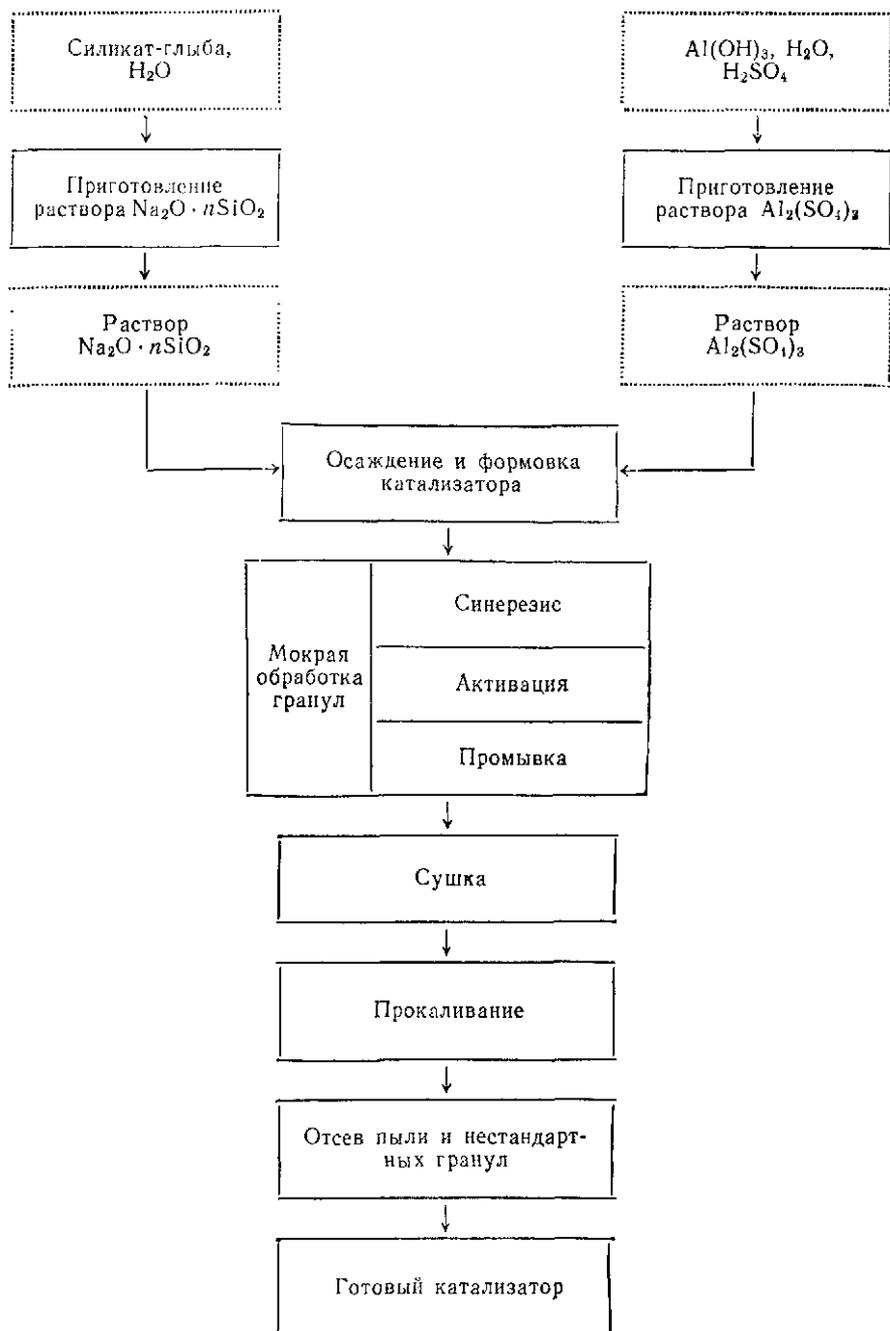
Наличие соединений железа способствует образованию элементарного углерода в процессе крекинга.

Катализаторная фабрика имеет три основных отделения: сырьевое, формовочно-промывное и сушильно-прокалочное [44]. Рассмотрим по стадиям технологическую схему производства (схема 2).

Сырьевое отделение состоит из двух блоков, включающих операции приготовления жидкого стекла и сернистого раствора сульфата алюминия.

Раствор жидкого стекла готовят из так называемой «силикат-глыбы» — твердой смеси солей натрия поликремневых кислот ($nSiO_2 \cdot mNa_2O$). Силикат-глыба должна иметь силикатный модуль (молярное отношение $SiO_2 : Na_2O$) в пределах 2—3. С увеличением

Схема 2. Производство микросферического алюмосиликатного катализатора



модуля уменьшается растворимость солей и растворы становятся неустойчивыми. С другой стороны, чем выше модуль, тем меньше расход компонентов при производстве катализаторов. Силикат-глыбу готовят обычно на стекольных заводах. Ее дробят в щековой дробилке до кусков размером 10--15 мм, что ускоряет растворение, которое производят во вращающемся автоклаве 1 (рис. 45). Раздробленная глыба из дробилки попадает в специальный ковш, который по мере наполнения поднимает глыбу наверх и ссыпает ее в весовой дозатор. Взвешенную глыбу весовым дозатором подтаскивают к люку автоклава. Последний предварительно заливают определенным количеством воды. Затем люк 2 закрывают, и в автоклав подают перегретый водяной пар (0,5--0,6 МПа, около 200--220 °С). В результате варки образуется раствор плотностью 1,35--1,45 г/см³. Получать раствор более высокой плотности невозможно из-за агломерации кусочков материала в плотную массу. В смесителе 7 выдавленный из автоклава раствор разбавляют водой, отстаивают и подают насосом 10 на фильтр-пресс 8. Предварительное разбавление раствора до плотности 1,25 г/см³ позволяет уменьшить сопротивление при фильтровании. Скорость фильтрования жидкого стекла зависит от модуля силикат-глыбы, температуры и плотности раствора, качества фильтров. Отфильтрованный раствор самотеком поступает в сборную емкость 9, где его доводят до нужной концентрации.

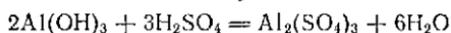
Количество воды (л), необходимое для получения рабочей концентрации раствора, определяют по формуле [36]

$$L = v_p \frac{N - N_1}{N_1} \quad (\text{III. 13})$$

v_p — объем раствора, л; N — нормальность концентрированного раствора; N_1 — нормальность раствора, заданная по нормам технологического режима.

Учитывая, что жидкое стекло при соприкосновении с воздухом покрывается желатинообразной коркой вследствие протекания реакции $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SiO}_3$, полученный раствор необходимо быстро использовать или хранить в закрытой таре.

Сульфат алюминия готовят по реакции:



Гидроксид алюминия, поступающий на производство катализатора с глиноземных заводов, контролируют на содержание железа и SiO_2 . Присутствие SiO_2 придаст раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ неустойчивость, а железо усиливает закоксовывание катализатора при крекинге.

В оцинкованный изнутри реактор 1 (рис. 46) заливают воду, затем 50%-ную серную кислоту и, наконец, подают порошкообразный $\text{Al}(\text{OH})_3$ при непрерывном перемешивании паром (если температура в реакторе 100 °С) или воздухом при температуре выше 120 °С. Реакция — экзотермическая; загрузку следует проводить

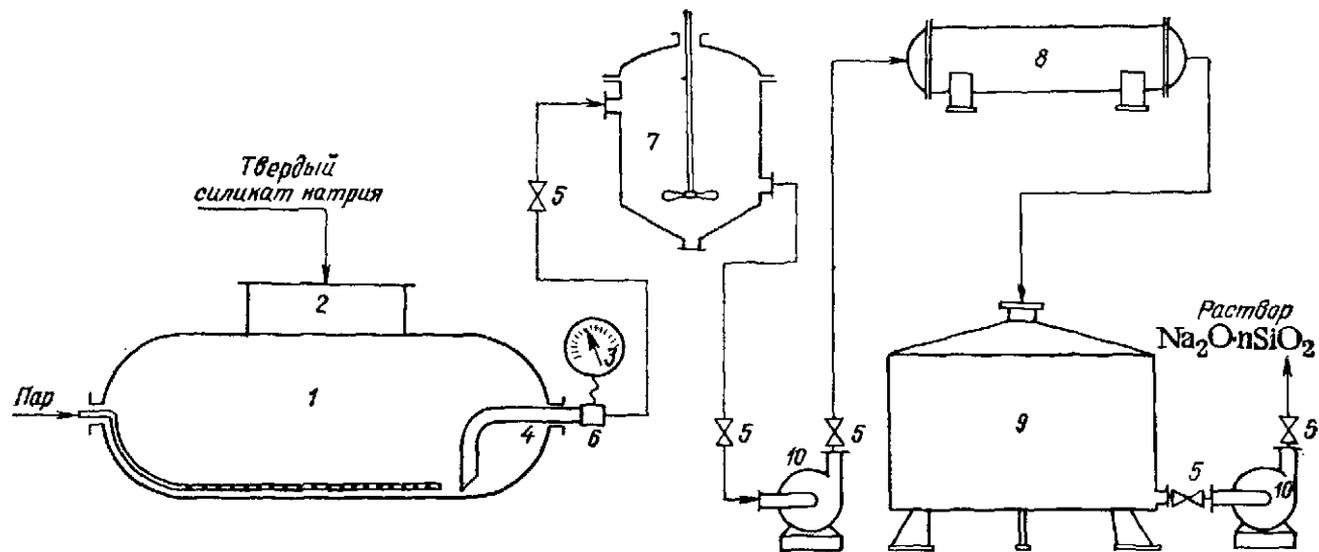


Рис. 45. Схема приготовления раствора жидкого стекла:

1—автоклав-растворитель; 2—люк; 3—манометр; 4—сифонная труба; 5—задвижка; 6—соединительная муфта; 7—смеситель для разбавления; 8—фильтр-пресс; 9—емкость для фильтрата; 10—центробежный насос.

осторожно, чтобы не было перегревов и выбросов растворов. Компоненты берут в стехиометрическом соотношении. Концы варки определяют по количеству свободной кислоты, не вошедшей в реакцию. Концентрация кислоты в готовом растворе не должна превышать 2—3 г/л. Далее раствор сливают в разбавитель 2, предварительно заполненный водой на $\frac{1}{3}$ своего объема, разбавляют водой при перемешивании воздухом, дают отстояться и остыть.

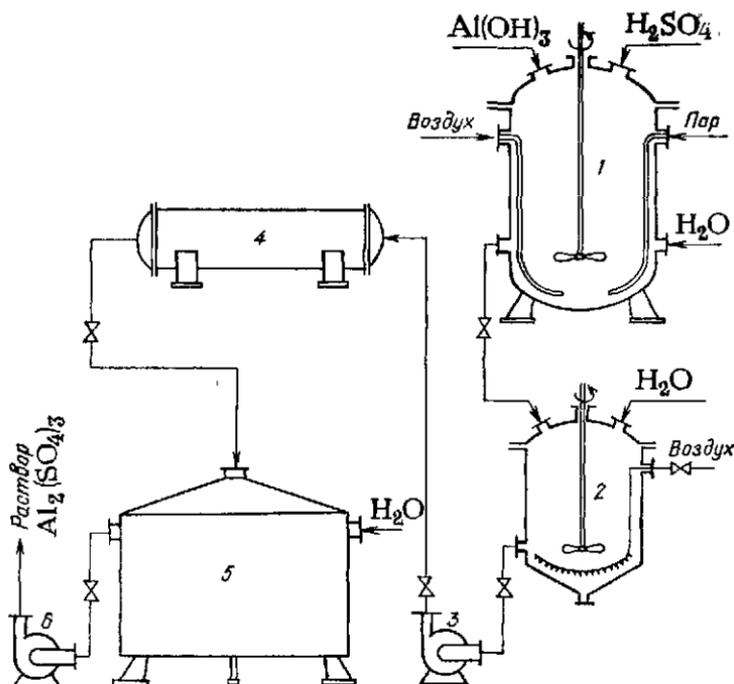


Рис. 46. Схема приготовления раствора сульфата алюминия:

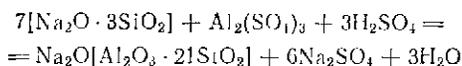
1—реактор; 2—разбавитель; 3 и 6—центробежные насосы. 4—фильтр-пресс; 5—емкость для фильтрата.

Разбавленный раствор насосом 3 подают на рамный деревянный фильтр-пресс 4. Профильтрованный раствор поступает в емкость 5, выложенную изнутри свинцом для защиты от коррозии. В емкости 5 раствор доводят до рабочей концентрации разбавлением водой и подают в отделение осаждения катализатора.

Формовочно-промывочное отделение включает узел формовки микросферического алюмосиликатного гидрогеля и узел мокрой обработки гидрогеля.

В этом отделении закладывается структура будущего катализатора, поэтому оно является главным для всего катализаторного производства. При смешении растворов жидкого стекла и сульфата алюминия образуется коллоидный раствор. Первичный синтез

катализатора можно приближенно представить уравнением:



Рабочий раствор, обеспечивающий необходимое содержание Al_2O_3 в готовом катализаторе, имеет сильнощелочную реакцию. В этих условиях гранулы получаются рыхлыми, широкопористыми, с низкой насыпной массой. Поэтому раствор сульфата алюми-

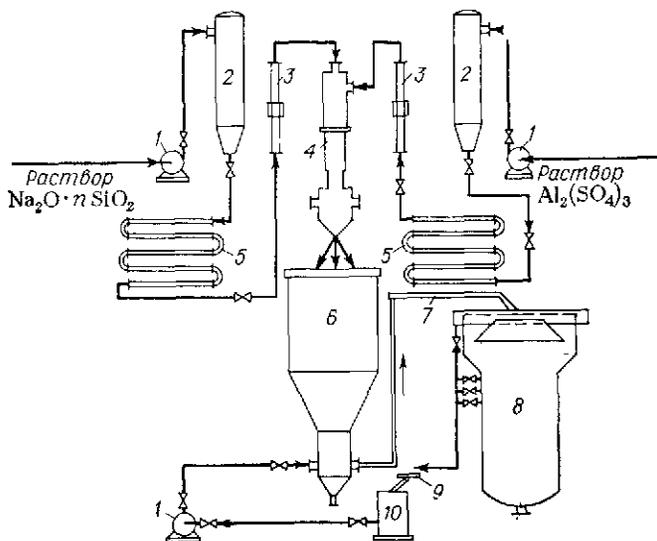


Рис. 47. Схема формовки микросфер:

1 — насосы, 2 — напорные баки, 3 — ротаметры, 4 — смеситель-распылитель, 5 — холодильники; 6 — формовочная колонка, 7 — транспортирующий желоб, 8 — промывочный чан; 9 — распределительный желоб; 10 — смеситель той же цели

ния подкисляют серной кислотой. Количество кислоты L_K (м^3), необходимое для подкисления, рассчитывают по формуле

$$L_K = v_D C_K / \rho_K \quad (\text{III. 14})$$

где C_K — концентрация кислоты в готовом растворе, $\text{кг}/\text{м}^3$; ρ_K — плотность добавляемой кислоты, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Для получения катализатора микросферической формы струю золя распыляют сжатым воздухом в слой формовочного масла (в данном случае это трансформаторное масло определенной вязкости).

В формовочную колонку 6 диаметром 1,5 м (рис. 47) закачивают на 2,8—3,0 м по ее высоте формовочное масло и налаживают непрерывную циркуляцию формовочной воды, представляющей собой паровой конденсат или умягченную техническую воду. Из промежуточной емкости 10 вода центробежным насосом направляется

в нижнюю часть колонны, по выносной трубе поднимается в транспортирующий желоб 7, по которому сливается в промывочный чан 8. Из промывочного чана с помощью переливного кармана вода сливается в распределительный желоб 9 и возвращается в промежуточную емкость 10.

Рабочие растворы сульфата алюминия и жидкого стекла насосами 1 из рабочих емкостей закачивают в напорные бачки 2, предназначенные для поддержания постоянного давления рабочих растворов, поступающих на ротаметры.

В процессе формования необходимо поддерживать постоянную температуру гелеобразующих растворов, лежащую в пределах 10—12 °С. Повышение температуры ускоряет процесс коагуляции и усложняет формование. Охлаждают растворы в холодильниках 5. Формование микросфер производят, распыляя смесь гелеобразующих растворов воздухом с помощью смесителя-распылителя 4. Давление воздуха не должно превышать 0,1 МПа (1 ат); при сильном распылении образуются частицы размером до 100 мкм, при слабом — более 700 мкм. При этом образующиеся капельки геля с большой скоростью ударяются о поверхность масла и по инерции движутся сначала сплошной массой от центра к периферии колонны и только потом, потеряв скорость, начинают опускаться вниз. При расширенном (до 1,5 м) диаметре колонны резко уменьшается палипание геля на ее стенках. Температура масла и формовочной воды 25—30 °С. Для подогрева формовочного масла колонна снабжена штуцером, через который вводят острый пар. Чтобы исключить зависание геля в колонне, в нижнюю ее часть и в основание выносной трубы подведен воздух для периодического перемешивания.

Скорость прохождения частиц геля через масло ω_{oc} , зависящая от высоты слоя масла и от сопротивления движению f [7], определяют по закону Стокса

$$f = 6\pi\mu_m r_z \omega_{oc} \quad (III. 15)$$

где μ_m — вязкость масла.

Ввиду значительной вязкости масла скорость ω_{oc} на коротком участке пути уже становится равномерной, так как сопротивление уравновешивает силу тяжести

$$6\pi\mu_m r_z \omega_{oc} = \frac{4}{3}\pi r_z^3 g (\rho_p - \rho_m) \quad (III. 16)$$

где ρ_p и ρ_m — плотности раствора (геля) и масла соответственно. Отсюда

$$\omega_{oc} = \frac{2}{9} \frac{r_z^2 g (\rho_p - \rho_m)}{\mu_m} \quad (III. 17)$$

Прохождение капли через слой масла происходит за 8—11 с, а коагуляция наступает через 5—8 с. Скорость коагуляции возрастает с увеличением температуры и концентрации исходного раствора, зависит от pH среды и присутствия электролита в растворе.

Осаждение возможно только при определенных значениях рН (рис. 48), которые регулируют добавлением к смеси кислоты. Максимальная скорость осаждения достигается при рН = 9.

Образующиеся в результате распыления мельчайшие капельки золя по мере прохождения через слой масла принимают форму микросфер и переходят в твердый гель, мицеллы соединяются при этом в более крупные агрегаты, вырастают в нити, переплетающиеся в густую сеть. Время прохождения шариков через слой масла составляет 12—14 с. Полуценный гель состоит из 90% воды и 10% сухого вещества.

Пройдя слой масла, гранулы поступают в поток формовочной воды, подхватываются

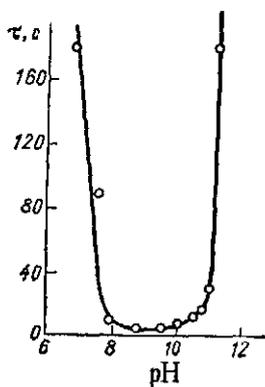
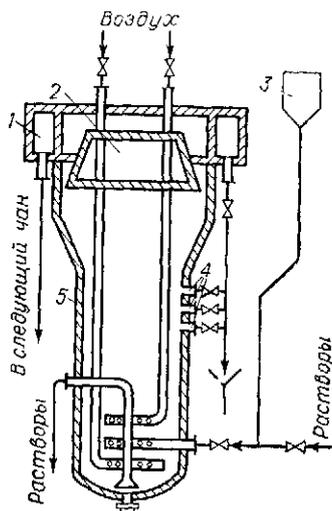


Рис. 48. Влияние рН на время коагуляции алюмосиликатного золя.

Рис. 49. Чан для промывки катализатора:

1 — переливной карман; 2 — отбойник; 3 — воронка; 4 — боковые штуцеры; 5 — корпус.



им и выносятся из колонны в транспортирующий желоб 7 и далее в промывочный чан 8 (см. рис. 47). Формовочная вода через сливной карман переливается в маслоуловитель, откуда насосом возвращается в формовочную колонну. Свежесформованный гель подвергают мокрой обработке в промывочном чане (рис. 49) с целью образования определенной пористой структуры, удаления вредных примесей, уменьшения содержания Na^+ в нем.

Теряя воду гидрогель сжимается по радиальным направлениям, что ведет к дополнительным напряжениям в зерне. Для уменьшения этих напряжений перед сушкой проводят термообработку, активацию и промывку микросфер.

После образования геля в нем продолжается дальнейшее уплотнение и соединение мицелл. Скелет, образованный мицеллами, сжимается, при этом выделяется интермицеллярная жидкость. Процесс самопроизвольного уменьшения объема гелей, сопровождающийся выделением жидкой фазы, называют синерезисом. При

синерезисе между мицеллами образуются поры, в гидрогеле создается структура, обеспечивающая высокую механическую прочность, хорошую регенерируемость и минимальное разрушение катализатора при его обезвоживании в процессах сушки и прокаливании.

Синерезис протекает очень медленно. Для его ускорения нагревают синерезисный раствор до такой температуры, чтобы обеспечить насыщенную плотность катализатора, равную 0,75—0,8 г/см³. Насыпная плотность увеличивается с понижением температуры синерезисного раствора и рН золя.

Растворы в промывочный чан поступают через нижний штуцер, а выходят через штуцер сверху (из чана в чан) или через другой верхний штуцер и боковые штуцеры (в промежуточную емкость или в канализацию). Отбойник 2 препятствует попаданию катализатора в переливной карман 1 во время перемешивания гидрогеля воздухом и заполнения чана при формовании. Во входной штуцер раствор поступает только через воронку 3. Боковые штуцеры 4 расположены на разных уровнях по высоте и служат для понижения уровня растворов в чане. Нагревание раствора в чане и поддержание требуемой температуры проводят либо периодической подачей острого пара в чан при легком перемешивании воздухом, либо циркуляцией термообрабатывающего раствора через теплообменник. Перевод раствора из одного чана в другой производят эрлифтом или самотеком. Температура термообработки — 48—50 °С, продолжительность — 6 ч.

Процесс активации заключается в обработке катализатора слабым 0,08—0,1 н. раствором сульфата алюминия, в результате чего идет катионообмен: неактивные Na⁺ обмениваются на активные Al³⁺. Для лучшей обработки процесс ведут при постоянном легком перемешивании воздухом. Продолжительность процесса — 12 ч. Содержание натрия в катализаторе снижается с 5—6 до 0,2%, а содержание алюминия повышается с 7—9 до 12—13%. Чем полнее замещен натрий, тем выше качество катализатора. В активирующем растворе недопустимо содержание свободной серной кислоты, так как она препятствует катионообмену.

Активацию осуществляют по следующей схеме. Из емкости активирующий раствор центробежным насосом закачивают в первый по ходу раствора промывочный чан. Раствор проходит через слой катализатора, далее через переливной карман поступает на эрлифт, из которого сжатым воздухом его подают в воронку следующего промывочного чана. Из второго чана раствор перекачивают в третий, а из последнего через боковой штуцер самотеком сливают в канализацию.

После активации гранулы промывают водой для удаления SO₄²⁻, Na⁺ и других вредных примесей, образующихся в процессе активации. Для промывки следует использовать химически очищенную воду, так как присутствующие в воде катионы кальция, магния, натрия могут обмениваться на ионы алюминия, введенные в катализатор на стадии активации. Для предупреждения оседания

на катализаторе нежелательных солей в промывную воду добавлять небольшие количества сульфата аммония.

Увеличение объема промывных вод благоприятно сказывается на качестве катализатора, но ухудшает его структурные характеристики вследствие частичного вымывания SiO_2 и Al_2O_3 .

Процесс промывки производят в промывочных чанах в течение 24 ч при 45—50 °С.

Сушильно-прокалочное отделение. Промытый катализатор выгружают в промежуточную емкость в виде водной суспензии, откуда он всасывается в мошжус. Из мошжуса суспензию передают в сырьевую емкость, расположенную над сушильной колонной. Сушка суспензии происходит в вертикальной распылительной сушилке (рис. 50) в токе горячих дымовых газов, движущихся снизу вверх.

Мениск жидкости в порах зерна и каналах осадка имеет кривизну, соответствующую минимуму внутреннего давления. В результате по обе стороны мениска появляется разность давлений (капиллярное давление), градиент которой всегда направлен к центру кривизны [35]

$$P_k = -2\sigma \left(\frac{1}{r_{1кр}} + \frac{1}{r_{2кр}} \right) \quad (\text{III. 18})$$

где P_k — капиллярное давление; σ — поверхностное натяжение; $r_{1кр}$ и $r_{2кр}$ — главные радиусы кривизны мениска.

Для цилиндрических пор или каналов мениск имеет одинаковую кривизну во всех направлениях радиусом $r_{кр}$, поэтому

$$P_k = - \frac{2\sigma}{r_{кр}} \quad (\text{III. 19})$$

Радиус цилиндрических каналов r_k при малых размерах последних, что характерно для пор в зерне, связан с радиусом кривизны

$$r_k = r_{кр} \cos \theta_c \quad (\text{III. 20})$$

где θ_c — краевой угол смачивания.

Перепад давления ΔP , необходимый для преодоления капиллярного давления, равен:

$$\Delta P = P_k = \frac{2\sigma \cos \theta_c}{r_k} \quad (\text{III. 21})$$

Так как реальные каналы в осадке, как и поры в зерне, не имеют цилиндрической формы и одинаковых размеров по всему сечению, удобнее выразить их размер через эквивалентный диаметр:

$$d_{экв} = \frac{4\epsilon}{S_{уд.ос} (1 - \epsilon)} \quad (\text{III. 22})$$

где $S_{уд.ос}$ — удельная поверхность осадка.

Тогда для сферических частиц осадка или сферических глобул, составляющих зерно:

$$\Delta P = \frac{\sigma \cos \theta_c (1 - \epsilon) S_{уд. ос.}}{\epsilon} \quad (III. 23)$$

Для несферических частиц осадка:

$$\Delta P = \frac{6\sigma \cos \theta_c (1 - \epsilon)}{\Phi d \epsilon} \quad (III. 24)$$

Из сырьевой емкости 1 (см. рис. 50) суспензия небольшой струей сливается в форсуночный распылитель, в котором она подхватывается с двух сторон воздухом и в виде веера распыляется сверху в сушильную колонну. Температура по всей высоте сушильной колонны

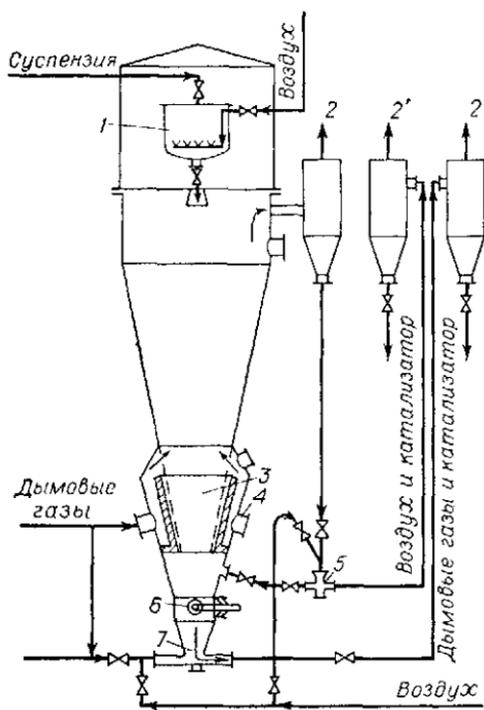
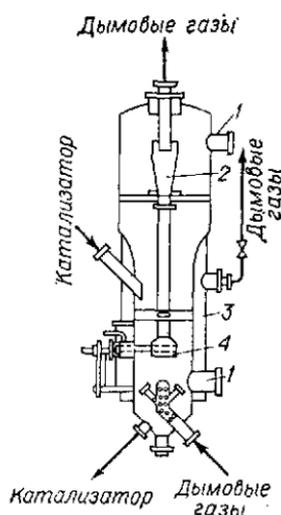


Рис. 50. Вертикальная сушильная колонна:

1—емкость; 2—циклоны; 3—обтекатель; 4—люк; 5, 7—инжекторы; 6—шибер.

Рис. 51. Прокалочная колонна:

1—люки; 2—циклон; 3—кожух; 4—заслонка.



распределяется следующим образом: 315—325 °С — вверху; 375—390 °С — в середине; 475—485 °С — внизу. При таком режиме сушки влажность снижается до 8—10% и менее.

Высушенный катализатор опускается в инжектор 7 и транспортируется дымовыми газами с температурой 430—450 °С в циклон 2'', из которого ссыпается в бункер прокалочной колонны.

При распылении суспензии неизбежно образуется некоторое количество очень мелких частиц. Для предотвращения их уноса

с дымовыми газами последние перед выбросом в атмосферу поступают в циклон 2. Уловленные легкие частицы катализатора опускаются в инжектор 5 и сжатым воздухом через дополнительный циклон 2' транспортируются в бункер прокалочной колонны.

Прокаливают микросферы в печи кипящего слоя, представляющей собой полый вертикальный цилиндрический аппарат с расширенной верхней частью (рис. 51). Нижняя часть печи переходит в конус, где расположен распределитель для входящих снизу горячих дымовых газов. Количество дымовых газов регулируют таким образом, чтобы достигалось полное взвешивание катализатора, но не было уноса наиболее легких частиц.

Катализатор прокалывают 10 ч при 600—650 °С. Затем постепенно понижают температуру дымовых газов на выходе из топки и при 250—300 °С прекращают подачу топлива, но подачу воздуха в топку продолжают. Начинается процесс медленного охлаждения катализатора в прокалочной колонне. Через 4—6 ч температура низа колонны падает до 80—90 °С. При этой температуре катализатор выгружают в металлические бочки.

Средняя влажность прокаленного катализатора не превышает 0,8—1,0%.

После прокалывания катализатор приобретает высокую механическую прочность и термическую стабильность. Кроме того, при температуре прокалывания входящий в состав алюмосиликатного катализатора глинозем Al_2O_3 переходит в каталитически активную форму.

Промышленные цеолитсодержащие катализаторы крекинга выпускают преимущественно на основе цеолита типа Y в (PЗЭ)³⁺H-ионной форме, где PЗЭ — редкоземельные элементы (см. стр. 190). Переход на массовый выпуск цеолитсодержащих катализаторов нового типа не потребовал коренной перестройки технической базы производства стандартного аморфного алюмосиликатного катализатора. При производстве цеолитных шариков и микросфер изменилась лишь одна операция — гидрозоли сульфата алюминия и диоксида кремния начали смешивать с суспензией тонкодисперсного порошка кристаллического цеолита.

Порошок получают [44] дроблением и перемешиванием с водой цеолита Y в натриевой форме (содержит 50—55% сухого вещества) в диспергаторе (струйная вибромешалка). Тонкодисперсная суспензия поступает в отстойную емкость на расслаивание: относительно крупные частицы (5—6 мкм) оседают и повторно идут на диспергирование, а верхний тонкодисперсный слой откачивают в рамную мешалку, где доводят до рабочей концентрации и направляют на формование. Содержание цеолита в катализаторе колеблется в пределах 5—90% (масс.); среднее — 25%. Состав аморфной матрицы $SiO_2/Al_2O_3 = 94/6$.

Активация катализатора заключается в последовательной обработке его растворами нитрата аммония и смеси нитратов или хлоридов редкоземельных металлов с целью введения в контактную массу катионов лантаноидов.

Катионы РЗЭ лантано-цериевой группы являются эффективными стабилизаторами структуры цеолитов. Наиболее лучшими каталитическими свойствами в реакции крекинга обладают такие цеолиты, в которых 40—85% катионов Na замещены на РЗЭ, а остальные — на NH_4^+ (H^+). Так, проводят 2-часовую пропитку катализатора смесью хлоридов РЗЭ концентрации 0,0925 н., при 50 °С и $\text{pH} = 5,5$. Исходный раствор солей, имеющий $\text{pH} = 3,8 \div 4,6$, доводят до нужного значения pH прибавлением аммиачной воды [49]. В катализаторе содержится 15% (масс.) $(\text{РЗЭ})_2\text{O}_3$ (на цеолит) и 5,54% (масс.) СаО. Цеолитносвязанного Na_2O остается примерно 0,41% (масс.).

Далее сырые шарики промывают паровым конденсатом при температуре около 660 °С в течение 20—30 ч.

При использовании приготовленного по такому способу шарикового катализатора степень превращения газойля составляет приблизительно 75% (об.). Бензина получается на 9,6% (об.) больше, чем в присутствии алюмосиликата, а сухого газа и кокса — соответственно на 2,7 и 2,5% (масс.) меньше.

Тонкое диспергирование цеолита в аморфном алюмосиликате обеспечивает микросферическому и шариковому катализатору прочность и повышенную сопротивляемость истиранию в подвижном состоянии, а также образование широких транспортных путей для легкого проникновения углеводородов в полость цеолита.

Технологическая схема производства катализатора ХZ-25 включает следующие операции [50, 51]. Цеолит (РЗЭ)Х, тонкоизмельченный, в виде 30%-ной водной суспензии вводят в алюмосиликатную матрицу. Смесью матрицы с цеолитом, содержащим 24,5% (масс.) оксидов РЗЭ и 1,6% (масс.) натрия, перемешивают при 44 °С в среде с $\text{pH} = 5$ и фильтруют. Полученную массу формируют в распылительной сушилке. Микросферы обрабатывают 4% раствором сульфата аммония, промывают водой, затем водой с добавкой аммиака ($\text{pH} = 7,2$) для удаления сульфат-ионов. Сушка катализатора осуществляется дымовыми газами с температурой на входе 540 °С; на выходе — 150 °С. Далее катализатор обрабатывают водяным паром 24 ч при 650 °С или прокачивают в течение 3 ч при 840 °С.

Производство бариевой алюмованадиевой контактной массы (БАН)

БАН — солевой осажденный катализатор, широко применяющийся в сернокислотной промышленности для окисления SO_2 [25, 52, 53]. Бариевая алюмованадиевая масса примерно отвечает формуле $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{BaO} \cdot \text{nKCl}$ и имеет следующий состав, % (масс.):

V_2O_5	8	Al_2O_3	4
K_2O	11	Хлор	5
SiO_2	35	Fe_2O_3	1
BaO	28	Другие примеси	8

В состав контактной массы входит растворимая соль KCl, что затрудняет технологию. Такая масса еще не является готовым катализатором, перед эксплуатацией ее при высокой температуре насыщают диоксидом серы и тем самым активируют (см. стр. 131). Катализатор формируют в виде белых гранул диаметром 5—6 мм и высотой 7—15 мм. После обработки SO₂ гранулы окрашиваются в цвета от желтого до коричневого [54—56].

Основные характеристики катализатора:

	До насыщения SO ₂	После насыщения SO ₂
Плотность, г/см ³ .		
насыпная	0,45—0,5	0,65
истинная	2,2—2,25	2,5
кажущаяся	0,9	1,2
Преобладающий размер пор, м	10—60	70—100
Удельная поверхность, м ² /г	30	8

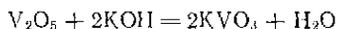
Механическая прочность, определенная в стандартных условиях, увеличивается в процессе насыщения с 70 до 95% [57, 58].

Технологическая схема включает следующие основные стадии:

1) приготовление исходных растворов; 2) осаждение катализатора; 3) фильтрование и отжим осадка; 4) формование контактной массы; 5) сушка гранул; 6) сортировка и упаковка катализатора.

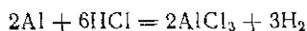
Технологическая схема производства представлена на рис. 52.

Исходные растворы — KVO₃, AlCl₃ и BaCl₂ — готовят в катализаторном цехе. Щелочной раствор KVO₃, содержащий 40—70 г/л V₂O₅, получают по реакции:



В железный бак 1 (см. рис. 52), снабженный мешалкой и паровым обогревом, заливают отмеренное количество воды, загружают технический V₂O₅ и добавляют раствор КОН. Технический V₂O₅ является отходом металлургических заводов и содержит от 50 до 75% V₂O₅. Получение ванадиевых щелоков — процесс периодический. Реагенты перемешивают и нагревают паром до 90—100°C в течение 1,5—2 ч, после чего прекращают доступ пара, останавливают мешалку, отстаивают раствор от твердого шлама, присутствующего в техническом V₂O₅, и осторожно перскачивают жидкость центробежным насосом в сборник 2. Мольное соотношение K₂O : V₂O₅ в готовом растворе должно быть 2—3.

Кислый раствор AlCl₃ с содержанием 90—140 г/л Al₂O₃ готовят в железном гуммированном баке 4, снабженном мешалкой. В бак предварительно заливают очищенную от следов H₂SO₄ соляную кислоту, затем вносят металлический алюминий. Образование AlCl₃ идет по реакции:



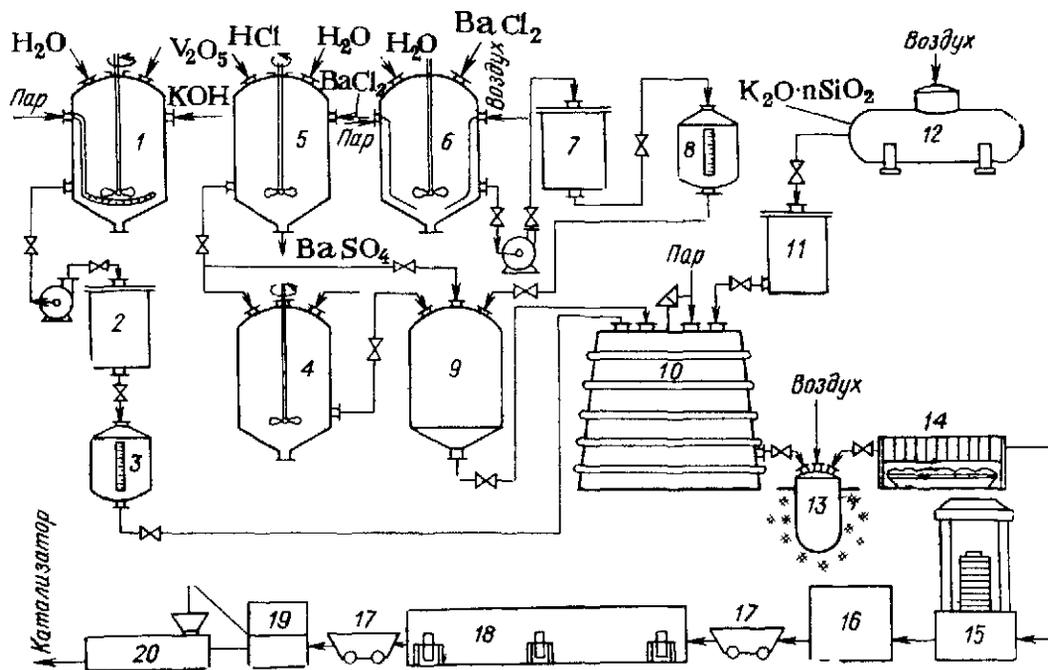


Рис. 52. Схема производства ванадиевой контактной массы БАВ:

1 — бак с мешалкой для растворения V_2O_5 ; 2, 7 — сборники; 3, 8 — мерники; 4 — бак с мешалкой для приготовления раствора $AlCl_3$; 5 — бак с мешалкой для очистки соляной кислоты; 6 — бак для растворения хлорида бария; 9 — смеситель для кислых растворов; 10 — реактор; 11 — сборник для жидкого стекла; 12 — цистерна с жидким стеклом; 13 — монжус; 14 — фильтр-пресс; 15 — гидравлический пресс; 16 — формовочная машина; 17 — вагонетки; 18 — туннельная сушилка; 19 — шкаф для просева; 20 — вибрсито.

Раствор должен содержать некоторое избыточное количество кислоты (примерно 0,5 моль на 1 моль Al_2O_3). Реакцию проводят при перемешивании и нагревании до 50°C . Примесь H_2SO_4 в технической соляной кислоте (не более 0,5%) удаляют с помощью раствора BaCl_2 в реакторе 5:

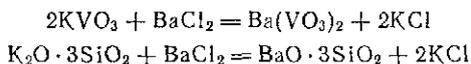


Наличие H_2SO_4 при осаждении контактной массы недопустимо, так как образующийся BaSO_4 ухудшает качество получаемого осадка.

Растворяют $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде в железном реакторе 6. Воду нагревают острым паром до $90\text{--}100^\circ\text{C}$, и при непрерывном перемешивании сжатым воздухом в аппарат загружают технический $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Растворение соли считают законченным при достижении плотности раствора $1,24 \text{ г/см}^3$. После отстаивания в течение 4 ч раствор перекачивают в сборник 7, где доводят его до нужной плотности (около $1,2 \text{ г/см}^3$), и далее через мерник 8 переводят в смеситель для кислых растворов 9. Жидкое каленое стекло привозят на завод в цистернах. Содержание кремнезема в нем должно составлять 25—30%; на 1 моль SiO_2 приходится 0,3—0,4 моля K_2O , т. е. примерный состав стекла — $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Осаждение катализатора проводят в деревянном чане 10 с мешалкой, куда заливают сначала раствор KVO_3 через мерник 3 и $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ из сборника 11. Смесь нагревают острым паром до 70°C при непрерывном перемешивании. Из бака 9 добавляют смесь кислых растворов AlCl_3 , BaCl_2 , HCl .

Осаждение идет по реакциям:



По окончании приливания кислых растворов вводят 20%-ный избыток BaCl_2 (из расчета на общую нагрузку). Осаждение продолжают 2 ч, после чего определяют нормальность фильтрата по хлору. Выпадающий осадок состоит из более или менее крупных мицелл смешанного геля, размеры которых зависят от кислотности среды. Активная кислотность влияет на степень агрегации ионов амфотерных электролитов и на величину первичных мицелл, определяет характер образующегося осадка. При добавлении кислого раствора изменяется pH среды и характер осадка. Это позволяет получить контактную массу полидисперсной пористой структуры [58, 59].

Полученную при осаждении суспензию (пульпу) можно охарактеризовать соотношением твердой и жидкой фаз [30]. Объемную долю m_0 твердого вещества в пульпе вычисляют по уравнению

$$m_0 = m/\rho_{\text{ТВ}} : 1/\rho_{\text{СУСП}} = m\rho_{\text{СУСП}}/\rho_{\text{ТВ}} \quad (\text{III. 25})$$

где m — массовая доля твердой фазы; $\rho_{\text{СУСП}}$ — плотность суспензии.

Плотность суспензии можно определить, принимая удельный объем последней за сумму удельных объемов твердой и жидкой фаз:

$$\frac{i}{\rho_{\text{усп}}} = \frac{m}{\rho_{\text{тв}}} + \frac{i-m}{\rho_{\text{ж}}} \quad (\text{III. 26})$$

$$\rho_{\text{усп}} = \frac{1}{\frac{m}{\rho_{\text{тв}}} + \frac{i-m}{\rho_{\text{ж}}}} \quad (\text{III. 27})$$

Осадок в виде пульпы из реактора 10 самотеком сливается в мойжус 13. Из него сжатым воздухом пульпу передавливают в фильтр-пресс 14, где идет фильтрование и отжим осадка. Влажность массы после фильтр-пресса составляет 70–80%. С такой влажностью осадок поступает на гидравлический пресс 14. Массу заворачивают в пакеты из фильтрующей ткани, которые помещают между железными плитами гидропресса и сжимают до давления (15–17 МПа). При этом фильтрат вытекает через боковые стороны пакетов. Для облегчения стока фильтрата железные плиты снабжены рядом каналов. После отжима влажность осадка становится 50–55%.

Пользуясь уравнениями (III.23), (III.24), можно определить давление, которое необходимо приложить к осадку для удаления из него влаги.

Формовку контактной массы осуществляют на грануляционной экструзионной машине 16. При вращении лопастного вилта в корпус машины контактная масса продавливается через решетку с отверстиями диаметром 4–6 мм и падает на железные противни, которые загружают на вагонетки 17 и транспортируют в туннельную сушилку 18.

Сушку гранул проводят горячим воздухом, который с помощью вентиляторов пропускают через калориферы. Сушилка представляет собой кирпичную камеру длиной 16 м, шириной 1,3 м, в которой помещается одновременно девять вагонеток. В среднем на каждую вагонетку ставят 96 противней размером 60×70 см. Продолжительность сушки гранул составляет не менее 30 ч при 40°C в начале и 115°C в конце сушки. Влажность готового катализатора не должна превышать 15%. Готовую массу проверяют на активность в следующих стандартных условиях:

Диаметр контактной трубки, мм	25
Температура, °С	485
Содержание SO ₂ в воздухе, % (об.)	10
Объемная скорость газозвудушного потока, ч ⁻¹	4000

При этих технологических параметрах степень превращения SO₂ в SO₃ должна составлять не менее 86%.

Катализатор, содержащий хлориды, не активен. Его активируют путем обработки сернистым ангидридом при 400–600°C. Образующийся при этом SO₃ вытесняет хлор. Обычно активацию проводят в серноокислотных цехах после загрузки массы в промышленный

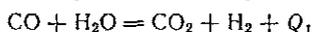
контактный аппарат. Вследствие экзотермичности процесса окисления SO_2 и взаимодействия образовавшегося SO_3 с компонентами катализатора контактная масса сильно разогревается [61]. Необходимо следить, чтобы температура в аппарате не превышала 600°C . Насыщение начинают с малых — примерно $0,5\%$ (об.) — концентраций сернистого ангидрида, постепенно повышая их и доводя до рабочих — обычно около 7% (об.). Конец насыщения определяют по отсутствию хлора в отходящем газе.

В насыщенном катализаторе активаторы присутствуют в виде легкоплавких сульфатов или пиросульфатов состава $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SO}_3$ (где $n = 1 \div 4$ в зависимости от условий). В процессе катализа контактная масса представляет собой пористый носитель, поверхность пор которого смочена пленкой раствора V_2O_5 в жидком пиросульфате калия [62, 63]; Al_2O_3 , по-видимому, стабилизирует структуру носителя SiO_2 ; BaSO_4 — наполнитель.

Срок службы катализатора составляет около 3 лет.

Производство катализаторов конверсии оксида углерода

Конверсия CO является составной частью процесса производства водорода для синтеза аммиака и гидрирования органических соединений. Паровая конверсия идет по реакции



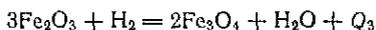
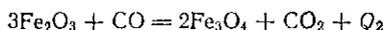
в присутствии катализаторов, которые готовят на основе оксидов Fe , Cr , Cu , Ni , Co , Zn , Mg и других металлов [64, 65].

Рассмотрим способы приготовления и свойства двух отечественных промышленных контактных масс марок СТК-1 и ГИАП-482.

Катализатор марки СТК-1 выпускают в виде таблеток диаметром 5 мм, высотой 5 мм с насыпной плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$. Состав катализатора, % (масс.):

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	75	Al_2O_3	5
Cr_2O_3	11	MgO	6
CuO	3		

Активной частью катализатора является магнетит Fe_3O_4 . В первоначальный же состав массы входит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — кристаллический оксид железа ромбоэдрической структуры. Для превращения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в активный магнетит катализатор восстанавливают газовой смесью, содержащей CO , H_2 , CO_2 и пар. Восстановление обычно производят в цехах — потребителях катализатора. Процесс идет при 500°C и атмосферном давлении по следующим реакциям:



Условия восстановления должны быть выбраны так, чтобы Fe_2O_3 восстанавливалась до Fe_3O_4 , но дальнейшее восстановление до металлического железа не происходило. Равновесие между фазами Fe_2O_3 и Fe_3O_4 определяется соотношениями $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O}$ и

CO : CO₂. Наличие пара в рабочем газе гарантирует, что катализатор не восстановится до железа, а кроме того, ускоряет реакцию CO с водяным паром и снижает отношение CO к CO₂ ниже области возможного восстановления катализатора [66].

Предполагают, что оксиды хрома и меди образуют твердые растворы в магнетите шпинельного типа. Оксиды алюминия и магния существуют как самостоятельные фазы, стабилизирующие активную составляющую. Процесс приготовления катализатора

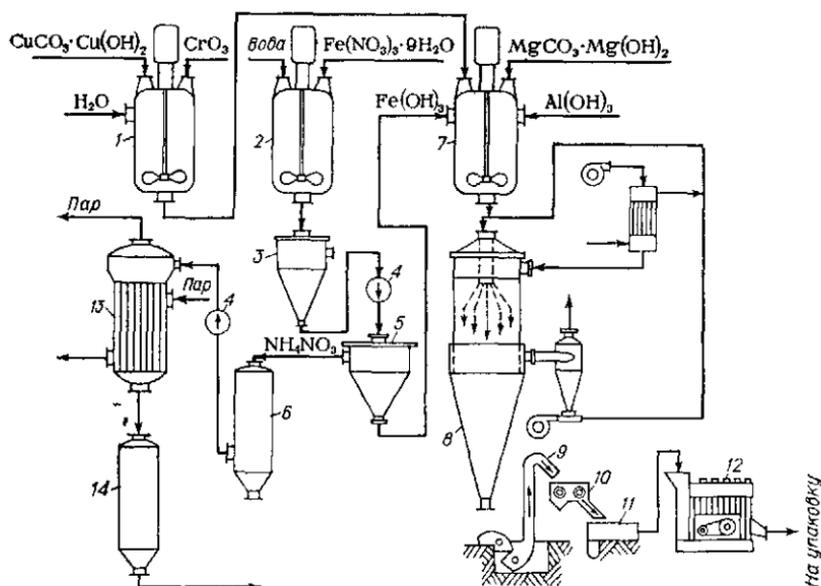


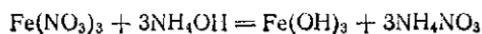
Рис. 53. Схема производства катализатора СТК-1:

1, 2 — реакторы с мешалкой, 3 — реактор для осаждения; 4 — насосы, 5 — декантатор, 6, 14 — сборники раствора NH₄NO₃; 7 — реактор-смеситель; 8 — распылительная сушилка, 9 — элеватор; 10 — бункер; 11 — смеситель твердых фаз; 12 — таблеточная машина, 13 — выпарной аппарат.

включает следующие типовые стадии: 1) приготовление рабочих растворов; 2) осаждение гидроксида; 3) смешение исходных составляющих; 4) сушка; 5) таблетирование.

Технологическая схема представлена на рис. 53.

В реакторе 1, предварительно заполненном обессоленным конденсатом, при работающей мешалке и 80—90 °С растворяют CrO₃. Далее в растворе хромовой кислоты растворяют необходимое количество гидрокарбоната меди (II). Реакция протекает с выделением большого количества теплоты. Загружают малахит небольшими порциями. Параллельно в реакторе 2 готовят раствор нитрата железа. Растворение ведут при 60 °С и постоянном перемешивании. После растворения Fe(NO₃)₃ в реакторе 3 осаждают гидроксид железа из раствора 25% -ной аммиачной водой:



Осаждение ведут при 60 °С, тщательном перемешивании и добавлении аммиачной воды небольшими порциями. Полученную суспензию насосом 4 перекачивают в декантатор 5, где она отстаивается в течение 2 ч, и далее осветленную жидкость сливают в сборник 6. Жидкость представляет собой 20% раствор аммиачной селитры. После слива жидкости сгущенную суспензию дважды декантируют. Осветленную часть жидкости снова переводят в сборник 6, а сгущенная суспензия самотеком поступает в реактор-смеситель 7. Туда же подают раствор из реактора 1 и добавки порошкообразных $Al(OH)_3$ и $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$.

Суспензию катализаторной массы перемешивают в течение получаса и подают в распылительную сушилку 8. Сушат подогретым воздухом, циркулирующим с помощью вентилятора. Воздух нагревают до 400 °С в воздухоподогревателе с помощью дымовых газов, образующихся при сжигании природного топлива. Влажность высушенного продукта не превышает 2%. Сухую массу элеватором 9 подают через присыпный бункер 10 в смеситель 11, где смешивают с графитом. Содержание графита в массе составляет около 1,5% (масс.). Таблетирование производят в таблеточной машине 12.

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

$$\varphi_{св} = \epsilon e^{-aP} \quad (III.28)$$

где ϵ — исходная пористость (порозность) гранул или порошка; a — константа, характеризующая способность порошка к уплотнению.

Иногда для придания большей прочности таблеткам порошок предварительно гранулируют со связующим веществом и только после этого направляют в таблеточную машину.

Аммиачная селитра насосом из сборника 6 подается в выпарной аппарат 13. Упаренный до концентрации 50—60% раствор NH_4NO_3 самотеком стекает в сборник 14.

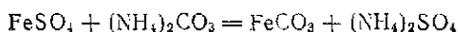
Катализатор марки ГИАП-482 также является среднетемпературным катализатором конверсии оксида углерода с водяным паром, работающим при 380—520 °С [2, 67]. Катализатор имеет следующие характеристики:

Плотность, г/см ³ :	
насыпная	1,15
кажущаяся	2,6
истинная	4,4
Удельная поверхность, м ² /г	21—22
Пористость, %	Около 48

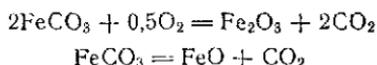
Состав катализатора, % (масс.):

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Примерно 88	SiO	Примерно 1,7
Cr_2O_3	» 6,3	K_2O	» 1,2

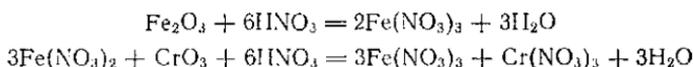
Готовят его осаждением карбоната железа при 60—68 °С из раствора сульфата железа с помощью карбоната аммония:



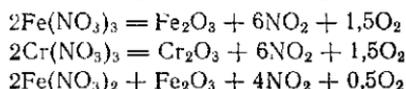
Карбонат железа промывают методом декантации, фильтруют, сушат и прокалывают при 600 °С. Получают оксиды железа по реакциям:



При смешении оксидов железа с Cr_2O_3 и HNO_3 протекают реакции:



Полученную однородную массу формируют на шнек-прессе, сушат и прокалывают при 550 °С. При этом соли разлагаются:



Изменение физических характеристик катализатора в зависимости от термического воздействия показано на рис. 54. Увеличение кажущейся плотности катализатора сопровождается соответствующим уменьшением удельного объема пор. Заместное уменьшение поверхности начинается при 300 °С и происходит в основном из-за уменьшения степени шероховатости стенок пор. Катализатор марки ГИАП-482 более устойчив к действию сернистых соединений. Срок службы его составляет примерно 3 года.

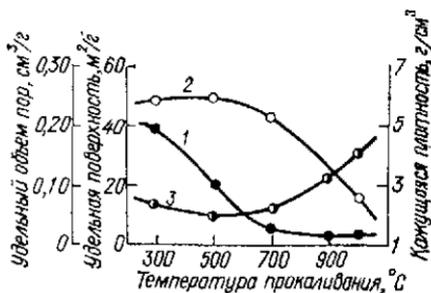


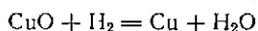
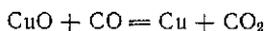
Рис. 54. Зависимость удельной поверхности (кривая 1), удельного объема пор (кривая 2) и кажущейся плотности (кривая 3) катализатора марки ГИАП-482 от температуры прокалывания.

Низкотемпературные катализаторы на основе оксидов Co , Ni , Cu , Zn и некоторых других металлов более активны, чем рассмотренные железохромовые контактные массы. Их активность проявляется уже при 250 °С. Применение высокоактивных катализаторов позволяет проводить конверсию при более низких температурах, что даст возможность снизить расход пара и увеличить степень конверсии CO . Однако они более чувствительны к соединениям серы и в отличие от железохромовых контактов их нельзя регенерировать.

Готовят эти контактные массы совместным осаждением компонентов в виде гидроксидов и последующей промывкой, сушкой, прокалыванием, измельчением и таблетированием [68].

Активная фаза образуется в процессе восстановления катализатора. Так, низкотемпературный катализатор марки 52-1 содержит до восстановления, % (масс.): CuO — 30; ZnO — 45; Al_2O_3 — 13; удельная поверхность его — примерно 60 м²/г; удельный объем пор составляет около 0,4 см³/г. В процессе восстановления водородом

или СО при температуре, не превышающей 250 °С, оксид меди переходит в активную медь:



Оксиды цинка и алюминия при этих условиях не будут восстанавливаться. Первый выполняет функцию структурообразующей добавки, а второй стабилизирует активную составляющую, препятствуя термическому спеканию меди и оксида цинка.

Производство кадмий-кальций-фосфатного катализатора синтеза ацетальдегида из ацетилена

Кадмий-кальций-фосфатную контактную массу, используемую для парофазной гидратации ацетилена, выпускают в виде цилиндрических гранул серого цвета, состоящих из смеси оксидов кальция, кадмия и фосфора. Диаметр гранул равен их высоте и достигает 5 мм. Состав катализатора, % (масс.):

CdO 10—13; CaO 40—45; P₂O₅ 41—45

Для лучшей избирательности необходимо, чтобы 10—15% фосфатов, входящих в состав массы, представляли собой кислые соли [69]. Соотношение в катализаторе средних и кислых фосфатов выражается молярным отношением $\frac{\text{CdO} + \text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ (для средних фосфатов это отношение равно трем, для кислых — двум.) При оптимальном составе катализатора это отношение должно составлять 2,65—2,90. Масса с отношением $\text{MeO}/\text{P}_2\text{O}_5 < 2$ имеет низкую прочность и не может быть сформована, а с отношением $\text{MeO}/\text{P}_2\text{O}_5 > 2,9$ — обладает малой избирательной способностью [70]. Насыпная плотность катализатора составляет 0,7—0,9 г/см³, удельная поверхность — 90 м²/г, механическая прочность, определенная в стандартных условиях (см. гл. V, стр. 313), — 60%.

Основные этапы производства: 1) приготовление рабочих растворов фосфата аммония, аммиачной воды, нитратов кальция и кадмия; 2) осаждение фосфатов кальция и кадмия; 3) фильтрация; 4) сушка и таблетирование осадка. Технологическая схема производства катализатора представлена на рис. 55.

В баке 2, снабженном мешалкой, разбавляют аммиачную воду от концентрации 20—25% NH₃ до содержания 90—100 г/л NH₃. В реакторе 1 с мешалкой готовят раствор фосфата аммония. Для этого в реактор заливают воду, насосом из хранилища подают ортофосфорную кислоту, из бака-разбавителя 2 — аммиачную воду. При температуре, не превышающей 35 °С, идет реакция:



Теплоту реакции отводят с помощью водяной рубашки. Раствор фосфата аммония через фильтр 3 насосом подают в сборник 5, откуда он поступает в бак-осадитель 6 для получения фосфатов кальция и кадмия.

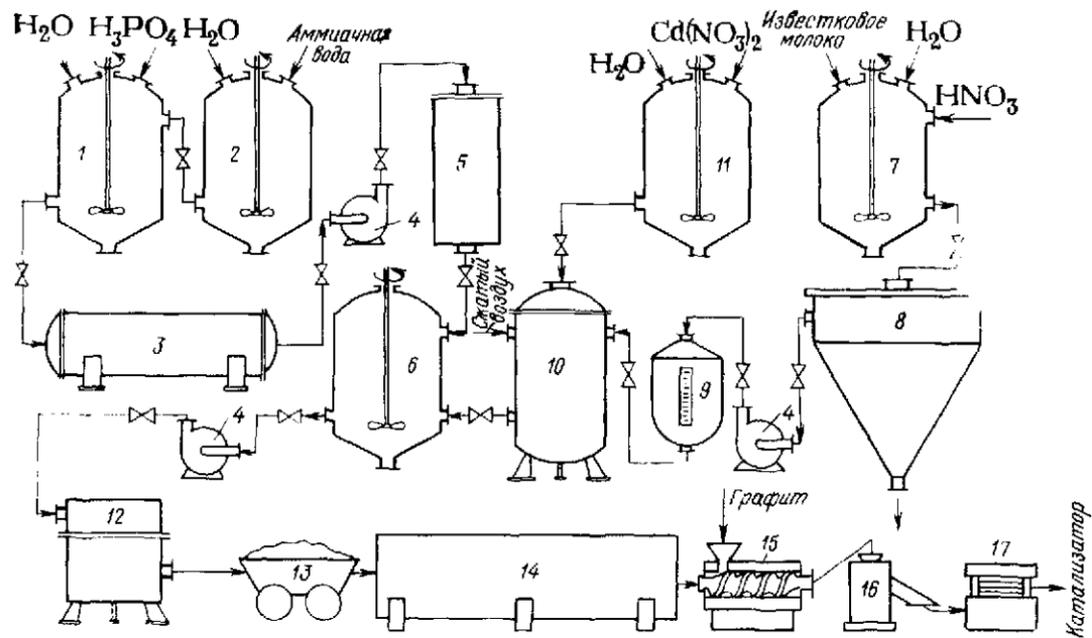
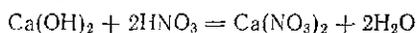


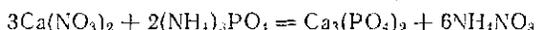
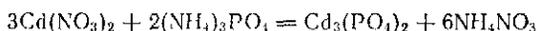
Рис. 55. Схема производства кадмий-кальций-фосфатной контактной маосы:

1—бак-реактор, 2—бак-разбавитель, 3—фильтр; 4—насос; 5—сборник раствора; 6—бак-осадитель с мешалкой; 7—бак-реактор с мешалкой; 8—отстойник; 9—мерник, 10—сборник растворов; 11—бак-растворитель с мешалкой; 12—автоматический фильтр-пресс; 13—вагонетка; 14—сушилка, 15—смеситель твердых фаз; 16—мельница; 17—таблеточная машина.

Раствор нитрата кадмия готовят в баке с мешалкой 7, приливая раствор HNO_3 к суспензии известкового молока:



Полученный раствор поступает в емкость 8 для отстаивания. Осветленную жидкость через мерник 9 подают в смеситель 10. Туда же поступает раствор $\text{Cd(NO}_3)_2$, приготовленный в баке 11 растворением сухой соли кадмия в воде. В реактор 6 заливают раствор нитратов из сборника 10 и одновременно при непрерывном перемешивании подают раствор $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ из сборника 5. При этом идет осаждение солей:

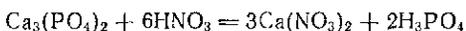
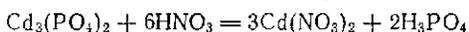


Условия осаждения (t , pH, скорость сливания растворов, их концентрация) во многом определяют состав и свойства катализатора. Обычно осаждение производят при 20—25 °С, pH=6,8 ÷ 7,1; время сливания растворов составляет 1,5 ÷ 2 ч.

Суспензию фосфатов Ca и Cd насосом подают на фильтрование и промывку в автоматический фильтр-пресс 12. Выгруженный с фильтра осадок раскладывают на противни полочной вагонетки 13 и подают в камерную сушилку 14 (температура сушки 100—110 °С). Сухой катализатор смешивают с графитом в смесителе 15 и таблетуют.

В процессе работы содержащиеся в катализаторе кислые фосфаты переходят в пирофосфаты, и таким образом катализатор представляет собой смесь средних фосфатов и пирофосфатов Ca и Cd.

В производстве используют также отработанный катализатор, который растворяют в азотной кислоте при 80 °С:



После отстаивания раствор нитратов и фосфорная кислота поступают на приготовление контактной массы.

В процессе гидратации ацетиленов идет постепенное накопление кокса и смол на катализаторе, что ведет к уменьшению конверсии ацетиленов.

Недостатками рассмотренной контактной массы является сложность приготовления, непродолжительный срок службы, необходимость циклической регенерации, малая избирательность.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА НОСИТЕЛЯХ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ

Общая характеристика способа

Контактные массы, относящиеся к этой группе, получают нанесением активных компонентов на пористую основу (носитель). Как правило, для данного процесса носитель является малоактивным

или даже инертным материалом. Однако имеются контактные массы, в которых носитель вступает во взаимодействие с катализатором, более или менее глубоко воздействуя на его каталитические свойства. Промотирующее действие может быть обусловлено эпитактическим изменением межатомных расстояний в катализаторе или модификацией «валентности» вследствие включения металла в кристаллическое поле. В зависимости от типа реакторных устройств катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков, мелких сфер или порошков.

Обычно пористую основу пропитывают раствором, содержащим не активные компоненты катализатора, а соединения, которые переходят в эти компоненты при соответствующей обработке. Чаще всего применяют соли, анионы которых можно легко удалить в процессе термообработки: нитраты, карбонаты, ацетаты и т. д. [71]. При синтезе металлических катализаторов сначала получают на носителях их оксиды, которые затем восстанавливают (чаще всего водородом) до металла.

При получении катализатора из нерастворимых солей совмещают пропитку с осаждением, причем наносят сначала один компонент, а затем другой. В этом случае осадок образуется прямо в порах носителя. Часто требуется, чтобы активное вещество не растворялось в ряде жидкостей: воде, углеводородах, спиртах и т. д. Для этого готовят катализатор в виде суспензии, наносят последнюю на подложку, затем подвергают всю систему термической обработке [71].

Пропитка зернистого носителя в общем случае состоит из следующих стадий: 1) эвакуация газа из пор носителя; 2) обработка носителя раствором; 3) удаление избытка раствора; 4) сушка и прокаливание [3].

Вакуумирование носителя производят с целью улучшения однородности пропитки зерен и ускорения процесса. Иногда из тех же соображений перед пропиткой гранулы насыщают газом, легко растворимым в данном пропиточном растворе. Это мотивируется тем, что находящийся в порах воздух сильно тормозит проникновение пропиточного раствора. Однако ввиду сложности проведения операции вакуумирования носителя в промышленных условиях ее чаще всего опускают [3]. Кроме того, следует учитывать, что капиллярное давление при пропитке носителя достигает больших значений. Оно легко вытесняет находящийся в порах воздух. Часть воздуха удаляется из пор вследствие расширения его при нагревании в пропиточной ванне.

Пропитку можно осуществлять *периодически* и *непрерывно*. При непрерывной пропитке получают более однородный по составу катализатор. Для этого можно использовать батареи проточных смесителей или пропиточные машины, в которых основным конструктивным узлом является движущаяся бесконечная лента с подвешенными на ней сетчатыми корзинами из нержавеющей стали [3]. Носитель загружают из бункера в корзины. При движении ленты корзины опускаются на некоторое время в емкость с пропитываю-

щим раствором, а затем поднимаются и перемещаются в обратном направлении, давая раствору стечь в емкость. Пропитанный носитель без выгрузки из машины может быть подвергнут дальнейшим операциям.

Пропитка может быть *однократной* и *многократной* [2]. Последнюю используют тогда, когда за один раз невозможно нанести требуемое количество солей (в частности, при относительно низкой растворимости солей). После каждой пропитки соли переводят термообработкой в нерастворимое состояние. Поэтому при многократной пропитке технология значительно усложняется.

При определении числа пропиток надо учитывать, что многие широкопористые носители быстро насыщаются вносимым компонентом, и увеличивать число пропиток здесь нецелесообразно. При обработке же тонкопористых носителей каждая пропитка приводит к некоторому увеличению содержания активных компонентов в катализаторе и полное насыщение не наступает длительное время.

Сказанное выше подтверждается данными о результатах пропиток при приготовлении никелевых, хромовых и кобальтовых катализаторов на различных носителях (табл. 5) [72].

Таблица 5

Влияние числа пропиток на содержание активных компонентов в катализаторе (в пересчете на металл)

Носитель	Активный компонент	Содержание активного компонента [% (масс.)] при числе пропиток				Коэффициент обогащения при числе пропиток		
		1	2	3	4	2	3	4
Алуид	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	—	6,7	9,6	12,2	—	1,43	1,27
Алюмогель	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	13,0	23,0	32,0	—	1,77	1,39	—
Кизельгур таблетированный	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	10,0	18,0	24,0	28,0	1,80	1,33	1,17
Муллит	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	2,4	4,8	6,8	8,5	2,00	1,42	1,47

С другой стороны, следует иметь в виду, что тонкие поры при увеличении числа пропиток могут быть полностью забиты активным компонентом и не будут участвовать в катализе. При использовании пропиточных концентрированных растворов устья пор могут быть забиты солями. Для равномерного покрытия желательно иметь мультипористый носитель с крупными транспортными порами и развитой внутренней поверхностью за счет мелких пор, отвечающих от транспортных. В результате активный компонент в каждом конкретном случае наносится до определенного оптимума, который зависит от размера пор. При пропитке возможны два крайних варианта: 1) сильная адсорбция активного компонента поверхностью носителя; 2) полное отсутствие адсорбции [73]. В последнем варианте зерна носителя после пропитки содержат в объеме пор раствор исходного вещества.

В реальных пористых носителях существует сложная система пор переменной сечения. В процессе сушки при уменьшении объема

ма раствора в результате испарения капиллярные силы вызывают перемещение жидкости, стремящееся выравнять кривизну всех менисков.

Местами наиболее интенсивного испарения, к которым при сушке перемещается раствор, являются выходящие наружу широкие поры, ограниченные более узкими проходами. В момент, когда концентрация растворенного вещества превысит значение, отвечающее насыщению $C_{нас}$, начнется кристаллизация активного компонента на этих местах. Процесс кристаллизации будет продолжаться, пока внутри зерна не останутся только разведенные объемы тонких тупиковых пор. Далее, до полного испарения растворителя, кристаллизация активного компонента будет осуществляться без переноса раствора; активная составляющая при этом сравнительно равномерно выделяется во всем объеме зерна катализатора. Критический объем жидкости $v_{ж}$, ниже которого она находится только в несоединенных между собой местах контакта, равен нижней границе области гистерезиса на адсорбционно-десорбционных кривых и легко может быть определен экспериментально.

Количество активного компонента, выделяющегося во второй стадии кристаллизации в объеме зерна

$$G = \frac{v_{ж} C_{нас}}{v_{общ} C_0} \quad (III. 29)$$

где $v_{общ}$ — общий объем пор; C_0 — начальная концентрация активного компонента.

При $v_{ж} \leq v_{общ} C_0 / C_{нас}$ все количество активного компонента приблизительно равномерно распределяется в объеме зерна. Если это количество недостаточно, пропитку повторяют, предварительно переведя осажденный компонент в нерастворимое соединение.

При сильной адсорбции наносимого компонента скорость адсорбции, как правило, значительно превышает скорость диффузии.

Равномерного распределения активного компонента по зерну достигают, регулируя адсорбционный объем носителя. С этой целью либо вводят в носитель вещества, изменяющие его адсорбционный объем, либо в пропиточный раствор добавляют соединения, конкурирующие в процессе адсорбции с активным компонентом.

Анализ механизма десорбции растворителя и отложения активной составляющей на поверхности носителя показал, что при удалении объема $v_{ж}$ жидкости концентрация компонента C определяется из соотношения:

$$C (v_{общ} - v_{ж}) = C_0 v_{общ} \quad (III. 30)$$

Если осаждение компонента начинается при концентрации C_n , то

$$v_{ост} = \frac{C_0}{C_{на}} v_{общ} \quad (III. 31)$$

где

$$v_{ост} = v_{общ} - v_{ж} \quad (III. 32)$$

Распределение осаждаемого компонента в пористом пространстве носителя в значительной мере определяется структурой носителя, начальной концентрацией осаждаемого компонента и режимом сушки [74, 75]. Важен и размер частиц катализатора, который определяет скорость пропитки. Для равномерного покрытия солями внутренней поверхности всегда предпочтительнее мелкозернистый катализатор.

Время пропитки τ в ряде случаев можно рассчитывать, используя уравнение Эйнштейна [2]

$$\tau = l_{cp}^2 / 2D_s \quad (III\ 33)$$

где l_{cp} — средняя длина пути диффундирующего компонента в поре, которую условно принимают равной радиусу зерна.

Катализаторы, предназначенные для работы в диффузионной и кинетической областях, должны обладать различными равномерностью и глубиной пропитки. Для катализаторов, работающих во внешедиффузионной области, вероятно, более приемлем метод пропитки рассчитанным количеством раствора.

Время пропитки τ слоя пористого тела толщиной l_τ можно выразить формулой [76, 77]

$$\tau = A \frac{2l_\tau^2 \mu_{ж}}{r_s \sigma \cos \theta_c} \quad (III\ 34)$$

где A — коэффициент, зависящий от различных параметров; r_s — эквивалентный радиус пор; $\mu_{ж}$ — вязкость пропитывающего раствора.

Естественно, что указанное уравнение может быть использовано в том случае, если имеются экспериментальные данные изменения A в зависимости от условий.

Жидкость в микрокапиллярах обладает аномальными свойствами. Так, с уменьшением радиуса капилляров пористого тела, например силикагеля, вязкость водных растворов резко возрастает. Эффективный коэффициент диффузии D_s веществ в глобулярных структурах (например, силикагелях, алюмогелях, алюмосиликатах) можно вычислить по уравнению [78]

$$D_s = D \frac{\Phi_{св}^{\mu_{ж}/\mu_{к}}}{[1 + 0,274 (1 - \Phi_{св})]^2 \left(1 + 2,4 \frac{r_m}{r_{ср}}\right)} \quad (III\ 35)$$

где $\mu_{к}$ — вязкость раствора в капиллярах пористого тела; $r_{ср}$ — средний радиус капилляра (поры) носителя; r_m — радиус молекул исследуемого вещества с учетом их ассоциации или сольватации в растворе.

Величина $\mu_{ж}/\mu_{к}$ определяется радиусом капилляров данного пористого материала и практически не зависит от природы диффундирующего вещества. Так, при уменьшении радиуса капилляра с 10 до 1 нм вязкость воды возрастает в 17 раз. Скорость диффу-

зии пропорциональна концентрации диффундирующего компонента и площади диффузии.

Для расчета скорости диффузии вещества в растворе можно использовать уравнение Фика (см. гл. I)

$$\frac{dG}{dt} = -D_3 S \frac{dC}{dZ} \quad (\text{III. 36})$$

где S — внешняя поверхность зерна; dC/dZ — градиент концентрации C диффундирующего компонента из объема раствора по направлению Z , радиальному (перпендикулярному) к поверхности зерна.

При пропитке рассчитанным количеством раствора и малой выдержке можно получить катализаторы с большой концентрацией компонентов в наружном слое гранул. Степень использования внутренней поверхности катализаторов для процессов, протекающих в области внутренней диффузии, невелика. Поэтому нанесение активного компонента на всю глубину капилляров не имеет в этом случае большого значения. Для катализаторов, работающих в кинетической области, где степень использования активной поверхности близка к единице, необходимо равномерно покрывать всю внутреннюю поверхность носителя активным компонентом. Для этого необходимо избыточное количество пропиточного раствора. Иногда для получения более однородного катализатора пропитанный носитель измельчают, а затем повторно таблетуют и подвергают термообработке [79].

Суммарное количество G активных компонентов в катализаторе определяется условиями пропитки

$$G = f(\tau, C_p, t, d_3 S_{уд}, r_{cp}, D_3, \mu_{ж}, U, \sigma, \theta, \Phi, \beta_{кр}) \quad (\text{III. 37})$$

Количество нанесенного каталитически активного вещества увеличивается во времени до насыщения носителя. Скорость нанесения (пропитки) dG/dt повышается с увеличением концентрации наносимых компонентов в растворе C_p до некоторого предела, так как одновременно с C_p будет повышаться и вязкость раствора, отрицательно влияющая на скорость пропитки. Кроме того, при повышении C_p до насыщения раствора может происходить закупорка устьев пор, особенно в тонкопористых носителях. Повышение температуры t сказывается положительно вследствие одновременного увеличения эффективного коэффициента диффузии D_3 и понижения вязкости $\mu_{ж}$. Однако при этом может уменьшаться количество вещества, соответствующее насыщению носителя. Таким образом, с возрастанием температуры количество нанесенного вещества G за малый промежуток времени может увеличиться до некоторого предела, а при продолжительном насыщении зависимость $G = f(t)$ должна проходить через максимум.

При увеличении удельной поверхности $S_{уд}$ содержание активных компонентов, естественно, будет повышаться. Однако следует иметь в виду, что в носителях глобулярной структуры удельная поверхность возрастает с понижением среднего размера пор r_p .

а скорость пропитки понижается с увеличением удельной поверхности вследствие одновременного уменьшения размера пор.

При данном эквивалентном радиусе r_3 пор скорость пропитки сильно зависит от фактора формы поры Φ . Если Φ выражать как отношение периметра поры к среднему эквивалентному радиусу, то следует учесть, что с увеличением Φ всегда понижается скорость пропитки, а следовательно, и G за данное время τ недостаточное для полного насыщения внутренней поверхности зерна. При всех условиях скорость пропитки замедляется с увеличением диаметра зерна d_3 и соответственно необходимой глубины l проникновения раствора в зерно, которая при данной кривизне пропорциональна радиусу зерна r_3 (или d_3).

Естественно, что скорость пропитки снижается с увеличением коэффициента кривизны пор $\beta_{кр}$, которая при глобулярном строении носителя возрастает по мере уменьшения глобул (а следовательно, и r), а также сильно зависит от способа упаковки глобул (см. гл. II). Скорость пропитки, а следовательно, и G повышается с уменьшением объемного отношения $T:Ж = U$, особенно при достаточно эффективном перемешивании.

Количество нанесенного вещества и скорость пропитки в наибольшей степени определяются свойствами носителя, наносимых компонентов и растворителя и прежде всего сорбционной способностью носителя по отношению к компонентам раствора, растворимостью компонентов в среде (при нерастворимом носителе), а также степенью лиофильности носителя и т. д.

Влияние природы взаимодействующих компонентов иногда выражают через поверхностное натяжение σ на границах $T-Ж$, $Ж-T$, $T-T$, а также угол смачивания θ_c , выражающий степень лиофильности. Смачивание твердой поверхности носителя жидкостью происходит при всех методах пропитки. Условия смачивания [35] могут быть определены энергетическими соотношениями в системе, т. е. значениями энергии Гиббса на межфазных поверхностях и соотношением между силами адгезии и когезии [80].

Под адгезией понимают силу сцепления между двумя приведенными в соприкосновение разнородными телами (жидкость — твердое тело). Когезией называется сила притяжения между одинаковыми молекулами или частицами [35]. Адгезия определяется работой, которую нужно затратить, чтобы разделить две фазы, имеющие поверхность соприкосновения, равную 1 см^2 .

Для поверхности раздела твердое тело — жидкость работа адгезии $\omega_{ж-т}$ выражается уравнением

$$\omega_{т-ж} = \sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г} - \sigma_{т-ж} \quad (\text{III. 38})$$

где $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{ж-г}$, $\sigma_{т-ж}$ — поверхностные натяжения на границах твердое тело — газ, жидкость — газ и твердое тело — жидкость соответственно.

Работа когезии жидкости однофазной системы равна:

$$\omega_{ж} = 2\sigma_{ж-г} \quad (\text{III. 39})$$

Чем меньше работа когезии жидкости $\omega_{ж}$, а следовательно, и поверхностное натяжение последней и чем больше работа адгезии жидкости к твердому телу $\omega_{т-ж}$, тем лучше жидкость смачивает поверхность твердого тела и наоборот. Поэтому в процессе пропитки следует использовать жидкости с низким поверхностным натяжением. Степень смачиваемости различных тел водой зависит от полярности молекул твердого тела. Такие полярные вещества, как карбонаты, силикаты, сульфаты, являются гидрофильными.

Угол смачивания θ_c определяют из уравнения:

$$\cos \theta_c = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}} \quad (\text{III. 40})$$

Точных методов измерения $\sigma_{т-г}$ нет, поэтому для определения работы адгезии на границе раздела твердое тело — жидкость пользуются уравнением:

$$\omega_{т-ж} = 2\sigma_{ж-г}(1 + \cos \theta_c) \quad (\text{III. 41})$$

При полном смачивании

$$\omega_{т-ж} = 2\sigma_{ж-г} \quad (\text{III. 42})$$

Влияние пористости, кратко изложенное выше, осложняется тем, что в природных и синтетических носителях существуют тупиковые поры, причем их объем сопоставим с общим объемом пор. То же можно сказать и о поверхности носителей [81]. Возможны случаи, когда носители, имеющие сквозные поры, ведут себя подобно телам с тупиковыми порами. При полном погружении носителя в раствор пропитку будет тормозить сопротивление, которое оказывает перемещению фронта пропитки заземленный в тупиковых порах воздух [81—83]. Частично такое же сопротивление оказывает и воздух, находящийся в сквозных капиллярах.

Скорость капиллярной пропитки определяется движущим давлением $P_{дв}$, под действием которого жидкость перемещается в капилляре [83]. В сквозном капилляре

$$P_{дв} = P_k - \rho_{ж} g l \sin \beta_{кр} \quad (\text{III. 43})$$

l — глубина пропитки.

Для тупиковых пор справедлива зависимость

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r_{ср}^2}{8\mu_{ж}l} \left(P_k + P_0 - P_0 \frac{l_{п}}{l_{п} - l} - \rho_{ж} g l \sin \beta_{кр} \right) \quad (\text{III. 44})$$

где dl/dt — средняя линейная скорость пропитки; P_0 — начальное давление газа в поре; $l_{п}$ — длина поры.

Одним из применяющихся способов интенсификации капиллярной пропитки является упомянутое выше (стр. 139) предварительное обезгаживание носителя. Однако эта мера эффективна лишь при наличии тупиковых пор или носителей со сквозными порами, полностью погруженных в процессе пропитки в раствор. Скорость

пропитки возрастает вследствие снижения давления заземленного воздуха и равна:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r_{\text{ср}}^2}{8\mu_{\text{ж}}l} \left(P_{\text{к}} + P_0 - P_{\text{вак}} \frac{l_{\text{п}}}{l_{\text{п}} - l} - \rho_{\text{ж}} g l \sin \beta_{\text{кр}} \right) \quad (\text{III. 45})$$

где $P_{\text{вак}}$ остаточное давление в носителе.

Доля заземленного воздуха зависит от пористой структуры носителя, формы его зерна и свойств жидкости. Большое количество воздуха заземляется при погружении в жидкость с высокой вязкостью. Пузырьки воздуха выходят через крупные трещины или поры носителя, где капиллярное давление значительно меньше среднего капиллярного давления.

В значительной степени свойства контактных масс, получаемых методом пропитки, определяются степенью дисперсности активного вещества на поверхности носителя. Дисперсность активной составляющей зависит от способа нанесения ее на подложку, концентрации пропиточного раствора и рабочей температуры [84—86].

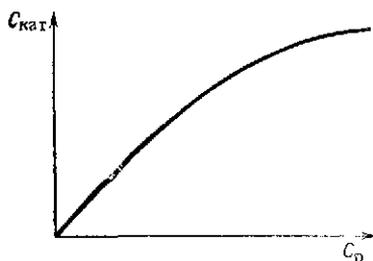


Рис. 56. Зависимость концентрации соли в носителе (или катализаторе) $C_{\text{кат}}$ от концентрации пропиточного раствора C_p .

Известно несколько методов пропитки, которые применяют в зависимости от соотношения параметров в уравнении (III. 37).

Метод окунания [3, 21, 54, 87—90]. Носитель погружают в пропиточный раствор и выдерживают некоторое время при определенной температуре и перемешивании. При этом некоторые компоненты избирательно адсорбируются на носителе. Для получения требуемого соотношения активных компонентов в катализаторе нужно готовить пропиточный раствор определенной концентрации.

Зависимость содержания соли в носителе от концентрации ее в растворе представлена на рис. 56. По мере увеличения концентрации поглощаемого вещества в растворе степень адсорбции его пористым материалом стремится к определенному пределу, отвечающему насыщению носителя поглощаемым веществом. Соотношение компонентов на носителе определяется скоростью насыщения, которая зависит от коэффициента диффузии компонентов, вязкости раствора, температуры пропитки, размеров зерен носителя, его пор и удельной поверхности. Для разбавленных пропиточных растворов изотерма адсорбции близка к прямой, т. е. адсорбция из таких растворов происходит почти пропорционально концентрации.

При совместной адсорбции электролитов с одноименными ионами на пористом носителе возможны три случая: 1) отсутствие влияния одного вещества на адсорбцию другого; 2) общий слу-

чай — более или менее равномерное распределение поглощения между компонентами смеси, причем оба вещества из смеси поглощаются одновременно, но в меньшей степени, чем из отдельных растворов; 3) усиливающее действие одного вещества на поглощение другого (обычно вещество, усиливающее поглощение другого, само адсорбируется меньше, чем при его одиночной адсорбции).

При совместной адсорбции электролитов с разноименными ионами пористая основа поглощает то вещество, которое более всего соответствует своему полю притяжения и потому наиболее устойчиво в твердой фазе [91].

Рассмотренным методом получают достаточно однородные по составу катализаторы. Однако имеются большие потери активных компонентов в растворе, остающемся после пропитки. Утилизировать отработанный пропиточный раствор не всегда возможно из-за наличия в нем вредных примесей (например, кремниевой кислоты при использовании в качестве носителя силикатов и алюмосиликатов).

Метод опрыскивания [27, 92, 93]. Носитель опрыскивают раствором активных солей. При этом нет потерь пропиточного раствора, что особенно важно при изготовлении дорогостоящих катализаторов. Опрыскивание обычно производят при перемешивании носителя во вращающемся барабане с обогревом. Это позволяет в том же аппарате и сушить материал. Метод экономичен, но при его использовании трудно получить однородный продукт.

Пропитку с упариванием раствора [3, 27, 94] применяют при получении сравнительно небольших количеств катализатора. При этом используют небольшой избыток раствора, который затем упаривают. По мере упаривания растет концентрация солей в растворе, соли отлагаются в тонком поверхностном слое носителя, что снижает общую активность катализатора, а в некоторых случаях и его механическую прочность.

Пропитку расплавом солей применяют в тех случаях, когда отсутствуют растворители, позволяющие проводить пропитку из растворов [2, 3]. Носитель погружают в расплав солей, содержащий активные компоненты в заданном соотношении, перемешивают, извлекают из аппарата и подвергают термической обработке.

Характеристика и способы производства важнейших носителей

Катализаторы могут быть изготовлены как на носителях с малой удельной поверхностью (диатомит, пемза, асбест), так и с высоко-развитой поверхностью (γ - Al_2O_3 , MgO , силикагель, глины, алюмосиликаты) [95—97].

Рассмотрим некоторые наиболее часто используемые в промышленности носители.

Пемза [71, 98, 99] — природный материал, пористая разновидность вулканического стекла. Она представляет собой смесь

силикатов натрия, калия, кальция, алюминия, магния, железа и имеет следующие характеристики:

Состав, % (масс.)	
SiO ₂	60—70
Al ₂ O ₃	15—20
K ₂ O + Na ₂ O	3—4
CaO	2—3
Fe ₂ O ₃	1—3
Пористость, %	60
Удельная поверхность, м ² /г	10

Перед использованием из пемзы кислотами удаляют примеси железа и алюминия. Пемза — крупные частицы размером 2—8 мм — является прочным, легким носителем.

Асбест — группа минералов, имеющих волокнистое строение [97, 99]. По химическому составу асбестовые минералы представляют собой различные водные силикаты магния, железа, кальция и натрия.

Малогидратированный (голубой) асбест обладает высокой жаропрочностью, легко подвергается обработке, устойчив к химическим воздействиям, имеет развитую поверхность (до 150 м²/г). Перед пропиткой его очищают от нежелательных примесей растворами кислот. Асбест применяют сравнительно редко в качестве носителя тонкодисперсных металлов.

Диатомит (кизельгур, инфузорная земля) — горная порода, состоящая преимущественно из панцирей диатомовых водорослей [54, 100—104], что обеспечивает носителю большую пористость и легкость.

Основные характеристики диатомита:

Состав, % (масс.)	
SiO ₂	70—90
Fe ₂ O ₃	2—10
CaO + MgO	4
Пористость, %	60—80
Удельная поверхность, м ² /г	10—50

Диатомит механически не прочен, используется в виде крупных зерен.

Металлокерамика [105] — спрессованные микросферические шарики металла с высокой теплопроводностью. Регулируемая пористая структура зависит от размера исходных микрошариков и давления прессования. Пористость ее — до 40%, поверхность невелика. Основной недостаток — трудно наносить на нее активные соединения. Однако ввиду большой прочности металлокерамика может быть использована для катализаторов кипящего слоя.

Активный уголь (АУ) [106—109]. Применение АУ в различных отраслях промышленности в качестве сорбентов, катализаторов, носителей обусловлено их высокой пористостью (около 60—70%), значительной электропроводностью и химической природой поверхности. Технический АУ содержит в зависимости от исходного сырья и условий приготовления 88—98% углерода.

Активные угли, выпускаемые промышленностью, в зависимости от областей их применения делят на три основные группы: 1) осветляющие; 2) рекуперационные; 3) угли газового типа. Наибольшее применение в качестве катализаторов и носителей нашли угли третьей группы. Ниже приведены основные марки и характеристики этих углей (табл. 6).

Таблица 6

Параметры пористой структуры активных углей газового типа

Марка угля	Масса, г	Удельный объем пор, см ³ /г				Удельная поверхность переходных пор, м ² /г
		общий	микропор	переходных пор	макропор	
АГ-2	600	0,60	0,30	0,05	0,25	33
СКТ	420	0,98	0,51	0,20	0,27	108
СКТ-2Б	490	0,75	0,45	0,09	0,21	60
КАД-иодный	380	1,00	0,34	0,15	0,51	110
БАУ	260	1,50	0,23	0,08	1,19	57

В общем случае угли обладают мультidisперсной пористой структурой, имеющиеся в ней разновидности пор образуют единую древовидную систему [110]. Их готовят из различного вида органического сырья: твердого топлива различной степени метаморфизма (торф, антрацит, бурый и каменный уголь), древесины, отходов кожевенной промышленности, скорлупы орехов, костей и др.

В начале получают уголь-сырец термообработкой сырья без доступа воздуха. Далее уголь-сырец активируют водяным паром, диоксидом углерода и некоторыми другими соединениями (карбонатами, сульфатами, хлоридом цинка). Активацию диоксидом углерода ведут при температурах около 900°C. При этом часть углерода выгорает: $C + CO_2 = 2CO$. Долю угля, выгоревшего при активации, называют «степенью обгара». Наиболее часто в качестве носителя активной составляющей используют гранулированный уголь хлорцинковой активации, получающийся по следующей схеме (рис. 57) [109]. Раствор $ZnCl_2$ плотностью 1,8 г/см³ и пылевидный уголь-сырец перемешивают в течение 3 ч при 90°C в смесителе 1, следя, чтобы отношение массы безводного активатора к массе сухого исходного углеродистого материала (коэффициент пропитки) лежало в пределах 1,0 ÷ 1,4.

Пластичную пасту после охлаждения формуют методом экструзии в формовочной машине 2. Полученные цилиндрические гранулы (размер которых может колебаться от 2 до 6 мм) сушат при 180°C во вращающейся печи 3. Далее уголь активируют во вращающейся печи 4 при 600 ÷ 700°C в противотоке с бескислородным газом. Отходящие газы содержат пары и аэрозоль $ZnCl_2$, которые частично рекуперируют после охлаждения газа. Доля увлекаемого с газами хлорида цинка составляет 30—60% от исходного

количества. Для увеличения степени улавливания соли после конденсатора 11 устанавливают абсорбционные колонны 12, орошаемые разбавленным раствором $ZnCl_2$, и электрофильтры 13.

Насыщенный хлоридом цинка уголь поступает в вертикальный экстрактор 5, через который циркулирует разбавленный раствор

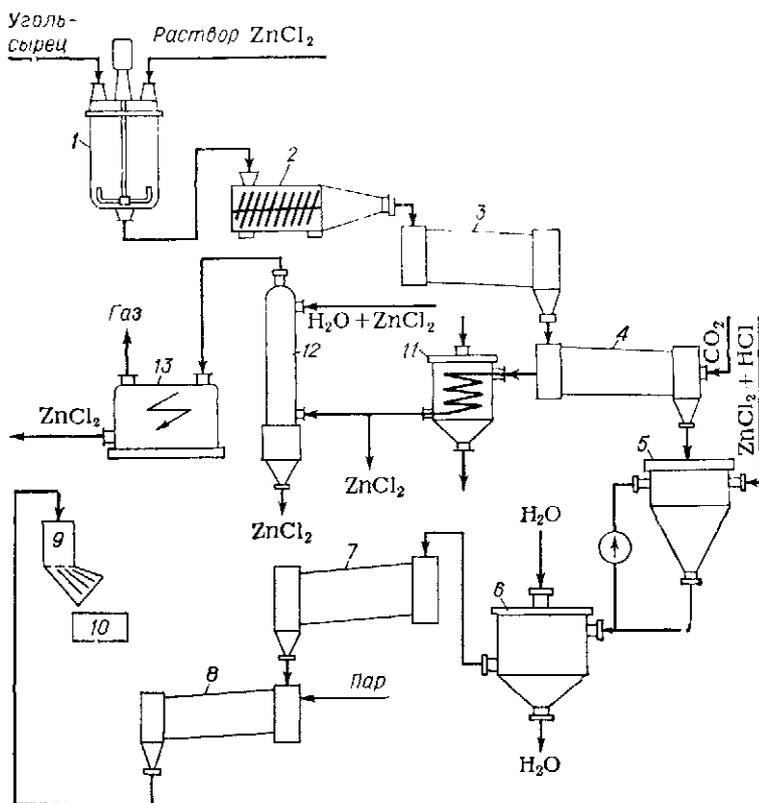


Рис. 57. Схема производства АУ хлорцинковой активации:

1—смеситель твердой и жидкой фаз; 2—формовочная машина; 3, 7—сушильные печи; 4, 8—печи для активации, 5—экстрактор, 6—промывочный чан; 9—классификатор, 10—тара; 11—конденсатор, 12—абсорбционная колонна, 13—электрофильтр.

$ZnCl_2$, подкисленный HCl . В нижней части аппарата остаток соли вымывают горячей соляной кислотой. Рекуперированный $ZnCl_2$ возвращают в процесс. Экстракция продолжается несколько часов, далее уголь промывают водой в аппарате 6 до требуемой кислотности промывных вод. Отмытые гранулы сушат во вращающейся печи 7 и подвергают дополнительной активации водяным паром в печи 8. В процессе активации из угля удаляются остатки соляной кислоты. Продукт рассеивают по фракциям на классификаторе 9 и загружают в тару.

Силикагели [106, 111—113] — твердые стекловидные прозрачные или матовые зерна пористого строения. В зависимости от формы частиц силикагель бывает кусковой и гранулированный. Промышленность выпускает тонкопористый ($d \approx 3$ нм) и крупнопористый ($d \approx 10$ нм) силикагели. Пористость в зависимости от марки колеблется в пределах 20—60%, удельная поверхность составляет 200—800 м²/г. В зависимости от природы и скорости каталитического процесса к силикагелю как носителю каталитической активной массы предъявляют различные требования в отношении чистоты, размера удельной поверхности, пористой структуры и прочности.

По своей химической природе силикагель является гидратированным аморфным кремнеземом ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), представляющим собой реакционноспособное соединение переменного состава [114].

Преобразования геля протекают по механизму поликонденсации $n\text{Si}(\text{OH})_4 - \text{Si}_n\text{O}_{2n-m} + (2n - m) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поликонденсация приводит к образованию частиц коллоидных размеров (2—20 нм) сферической формы. При высушивании гидрогель сохраняет структурную сетку из связанных между собою сферических частиц. С увеличением числа частиц и возникновением прочных связей между ними образуется жесткий кремнекислородный каркас. Поры представляют промежутки между частицами, размер пор и их объем определяется размером частиц и плотностью их упаковки [109].

Формирование структуры силикагеля идет по такой схеме. Первичные частицы золя размером примерно 4 нм защищены ионно-сольватной оболочкой, препятствующей их слиянию в более крупные агрегаты. Для образования концентрированного и стабильного золя достаточно наличия одного-четырех ионов натрия на 10 нм³ поверхности первичных частиц. В таком золе происходит только перекомденсация, приводящая к выравниванию размеров глобул за счет исчезновения более мелких. Защитное действие ионно-сольватной оболочки продолжается до конечной стадии сушки геля.

В процессе сушки под действием капиллярных сил идет принудительное сближение глобул. Соприкосновение глобул приводит к образованию мест с мениском отрицательной кривизны и резко пониженной растворимостью кремниевой кислоты. Идет перемещение кремниевой кислоты с более выпуклых частей поверхности глобул под действием оставшейся воды, ионов натрия и повышенной температуры. Варьируя воздействие этих факторов, можно изменить размер частиц, образующих структуру конечного геля, а следовательно, и его поверхность.

Таким образом, ионы натрия оказывают двойственное влияние на поверхность силикагеля: сначала натрий повышает защитное действие гидратной оболочки и предотвращает слияние первичных глобул, в условиях же сушки, после разрушения гидратных оболочек — повышает растворимость кремниевой кислоты и ускоряет рост размеров глобул в результате их слияния.

Адсорбционные и химические свойства силикагеля в значительной степени определяются группами $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. OH-группы занимают в основном вершины тетраэдров, выходящие на поверхность скелета силикагеля.

Выпускаемый промышленностью силикагель (марки: КСМ, ШСМ, МСМ, АСМ, КСК, ПСК, МСК, АСК) получают взаимодействием щелочного силиката и серной кислоты: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Образующийся при этом золь застудневает в гель; последний промывают, сушат и прокаливают. Такие гели имеют однородную пористую структуру и содержат значительные количества примесей [115]. Предложен способ

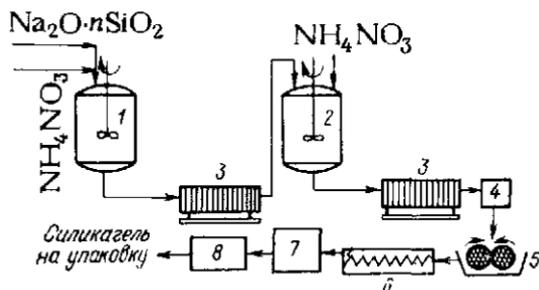


Рис. 58. Схема производства формованного силикагеля:

1, 2 — реакторы с обогревом и мешалкой; 3 — пресс-фильтр; 4 — пресс; 5 — вальцы или смеситель; 6 — формующее устройство; 7 — сушилка; 8 — прокалочная печь.

получения силикагеля в высокодисперсном состоянии [116]. Приготовленный таким образом гидрогель SiO_2 легко промывается и может быть отформован в гранулы правильной формы. Получение формованного геля осуществляют по схеме, представленной на рис. 58.

В реактор 1 заливают раствор нитрата аммония (80—100 г/л), нагревают до заданной температуры. Затем при интенсивном перемешивании в него с постоянной скоростью прибавляют раствор натриевого жидкого стекла плотностью 1,24 г/см³. Количество NH_4NO_3 , необходимое для осаждения силикагеля, рассчитывают из соотношения $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+ = 1,2$. Конечная концентрация SiO_2 в суспензии должна составлять около 5%. Образовавшийся гидрогель отфильтровывают на фильтр-прессе 3 и отмывают до отсутствия в нем анионов. В тех случаях, когда необходимо освободиться от хемосорбированных ионов натрия, гидрогель подвергают в реакторе 2 катионообмену с солями аммония (например, 5% раствор NH_4NO_3). Гидрогель выдерживают в реакторе 2 при температуре осаждения и перемешивании в течение 1 ч. Осадок снова отфильтровывают и промывают на пресс-фильтре 3. Затем отжимают под прессом 4 до определенной влажности. Влажность W влияет на характер пористой структуры геля и радиус пор (прокаливание при 900 °C) [115];

Температура осаждения, °С	70	70
Удельная поверхность, м ² /г	230	230
Удельный объем пор, см ³ /г	1,1	0,5
Преобладающий радиус пор, нм	7	3
Прочность, МПа	13	40

Формовку осуществляют методом экструзии. Для этого пасту предварительно пластифицируют на вальцах *б* или в смесителе до получения однородной эластичной массы. Влажные гранулы сушат на воздухе, далее при 110 °С в сушилке *7* и прокалывают при 900 °С в течение 6 ч в печи *8* с электрическим обогревом.

Силикагель со сферическими гранулами можно получить, осаждая аморфный кремнезем из жидкого стекла серной кислотой. При производстве силикагеля марки КСМ в гель в качестве упрочняющей добавки вводят 4—10% Al_2O_3 . Рабочие растворы смешивают в смесителе инжекторного типа, схема которого представлена на рис. 59. В смесителе образуется золь кремниевой кислоты. Докоагуляционный период золя определяется концентрацией рабочих растворов, их соотношением, температурой и обычно составляет 4—10 с. Струя золя из смесителя *12* (рис. 60) попадает на распределительный конус *11* с желобками, изготовляемый обычно из оргстекла или фторопласта. Тонкие струйки золя падают на поверхность масла в формовочной колонне *10* и разбиваются на капли. Вследствие большого поверхностного натяжения золь коагулирует в слое масла, принимая форму, близкую к сферической. В токе транспортной жидкости гранулы через лоток *9* переводятся в емкость для мокрой обработки. Последняя заключается в пропускании через гидрогель маточного раствора, представляющего собой 5—6% раствор Na_2SO_4 . Длительность этой операции, температура и рН циркулирующего раствора строго регламентируются. Далее гель «активируют», удаляя из него катионы металлов (главным образом Na^+) при пропускании слабой серной кислоты, и промывают от сульфата натрия и серной кислоты. После мокрой обработки гель в токе транспортной жидкости проходит через сепаратор, где отделяется жидкость, и идет на сушку. Для сушки используют ленточные или шахтные сушилки; процесс ведут при 130—170 °С в атмосфере влажного воздуха. Сухой силикагель рассеивают на фракции.

Оксиды алюминия [124—126]. $\alpha-Al_2O_3$ — корунд — наиболее устойчивая форма оксида алюминия, содержащая примерно 99%

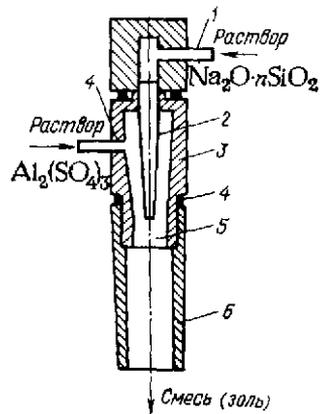


Рис. 59. Металлический смеситель инжекторного типа:
 1—нипель; 2—сопло; 3—корпус смесителя; 4—резиновая прокладка; 5—камера смешения; 6—успокоитель.

Al_2O_3 и небольшое количество примесей оксидов титана и кремния.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ получают обжигом гидроксида алюминия при температурах до 1200°C . При нагревании вплоть до температуры плавления (выше 2000°C) он не подвергается никаким превращениям. Корунд — механически прочный теплопроводный носитель, стоек к воздействию кислот и щелочей. Пористость его колеблется от 5 до 25%; удельная поверхность невелика (около $1 \text{ м}^2/\text{г}$).

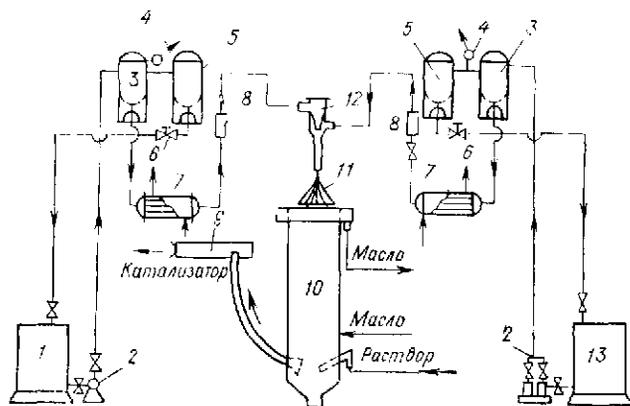


Рис. 60. Схема формовки силикагеля:

1, 13 — емкости для растворов, 2 — насосы; 3 — плавный блок; 4 — манометр; 5 — буферная емкость; 6 — регулятор урона; 7 — холодильник; 8 — рогаметр; 9 — лоток; 10 — формовочная колонна; 11 — распределительный конус; 12 — смеситель.

Активный оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) нашел широкое применение в таких процессах нефтепереработки, как риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг, где используют катализаторы, содержащие до 80—99% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [117—119].

Его получают прокаливанием гидроксида алюминия в тригидратной (гипбсита, байсрита, нордстрандита) или в моногидратной (диаспора, окристаллизованного бемита и псевдобемита) форме. Поверхность, объем и размер пор получающегося оксида зависят от кристаллической модификации исходного гидроксида, остаточного содержания в нем воды, наличия оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также от условий термической обработки [120].

По прочности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ уступает корунду, но является более пористым материалом: объем пор составляет 50—70%, удельная поверхность — 120—150 $\text{м}^2/\text{г}$. Все технологические схемы производства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ основаны на получении $\text{Al}(\text{OH})_3$ переосаждением гидрата глинозема. Сущность процесса переосаждения заключается в растворении глинозема в кислоте (H_2SO_4 или HNO_3) или щелочи с последующим гидролизом при нейтрализации соответственно

основанием или кислотой. Так, процесс пересаживания через среднюю соль идет по реакциям:



Выпадающий осадок имеет псевдобемитную структуру. Процесс пересаживания связан с большими затратами кислот или оснований (2—4 т на 1 т оксида алюминия), которые практически невозможно регенерировать. Осадок отфильтровывают и промывают. Формовка влажной ласты приводит к получению малопрочных гранул. Поэтому пасту предварительно высушивают, измельчают и таблетуют [121].

При щелочном способе приготовления $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ иногда получают две его модификации отдельным осаждением при разных температурах: «холодное» осаждение при 20—25 °С, «горячее» — при температурах до 100 °С. Далее эти модификации смешивают. Осаждение проводят при $\text{pH} = 9,3 \div 9,5$. При этом образуются хорошо отмываемые и отфильтровываемые осадки, обеспечивающие получение таблеток высокой механической прочности с насыпной плотностью 0,5—0,65 г/см³ [119].

В настоящее время разработана технология $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде гранул сферической формы [109]. В этом случае отмытый от примесей осадок псевдобемита пластифицируют азотной или соляной кислотой, взятой в количестве 0,15—0,2 моль на 1 моль Al_2O_3 . Суть пластификации заключается в разрыве жестких полимерных нитей трехмерной структуры псевдобемита на короткие участки, свободно перемещающиеся друг относительно друга. Введение кислоты приводит к замещению гидроксильных групп, ответственных за ориентацию и сочленение звеньев полимерной цепи [122]. Образуется однородная пластичная и подвижная пульпа, которую подают на формующую головку с фильерами, выполненную из оргстекла. Пройдя через фильеры, пульпа свободно падает в колонну, верхняя часть которой заполнена керосином. Образовавшиеся шарики собираются в нижней части колонны, заполненной аммиаком, где происходит нейтрализация основной соли алюминия и закрепление полимерной структуры [123]. В грануле остается некоторое количество хлорида алюминия (примерно 0,2 моль на 1 моль Al_2O_3), который удаляется в процессе прокаливании.

Сферический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит в качестве примесей, % (масс.): $\text{Na}_2\text{O} - 0,1 - 0,6$; $\text{SiO}_2 - 0,1 - 1,0$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,1 - 0,1$. Средний диаметр гранул составляет 3—4 мм, насыпная плотность — 0,6—0,9 г/см³, общая пористость — 0,4—0,7 см³/г, преобладающий радиус пор — 3—4 нм.

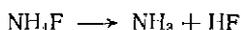
Пористый корунд. Полиморфное превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляется обычно при температуре более 1100 °С по схеме: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [127] и сопровождается ростом размеров первичных частиц с 3—9 нм для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до примерно 70 нм для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Применяя минерализаторы, сдвигают процесс формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в область более низких температур.

Минерализаторами могут быть оксиды хрома, молибдена, железа, азотная и плавиковая кислоты, а также фториды и фтористый водород.

Изменение фазового состава, удельной поверхности, пористой структуры и прочности оксида алюминия определяется совокупным влиянием температуры, продолжительности прокаливания и дозы минерализатора [128]. В присутствии минерализатора полиморфное превращение в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляется при 800—900 °С и происходит скачком, минуя стадию образования $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Особенный интерес в качестве минерализующей добавки при получении пористого корунда представляет фтористый водород, который может быть использован в этом процессе многократно, являясь свособразным катализатором.

Пористый корунд получают по следующей схеме [129]. В верхнюю часть двухзонной печи загружают исходный гранулированный активный оксид алюминия и порошок фторида аммония, который используют в качестве минерализатора. Распределение температур в печи таково, что при прохождении через нее сверху вниз гранулы постепенно нагреваются от 20 до 1000 °С в первой зоне и от 1000 до 1400 °С — во второй. Время термообработки регулируется выгрузкой продукта из печи. По мере продвижения продукта в печи идут следующие процессы:

1. Разложение фторида аммония:



2. Хемосорбция HF на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах около 700 °С.

3. Полиморфное превращение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с одновременной десорбцией HF с поверхности полученного продукта (700—1000 °С).

4. Упрочнение пористого корунда (1000—1400 °С).

В условиях синтеза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в пористый корунд с сохранением суммарного объема пор. Полученный носитель $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет следующие характеристики:

Размер сферических гранул, мм	2×3
Насыпная плотность, г/см ³	0,75
Удельная поверхность, м ² /г	1
Суммарный удельный объем пор, см ³ /г	Примерно 0,55
Преобладающий размер пор, нм	1000
Прочность на раздавливание, МПа	Около 6

Примеры производства отдельных контактных масс

Катализаторы конверсии углеводородов с водяным паром. Для паровой, пароуглекислотной, паровоздушной конверсии газообразных углеводородов с целью получения технического водорода и различных технологических газов отечественной промышленностью освоен выпуск катализаторов марок ГИАП (ГИАП-3 низкотемпературный, ГИАП-3 высокотемпературный, ГИАП-4, ГИАП-5 и др.),

состоящих в основном из оксидов никеля и алюминия [92, 130—132]. Для конверсии метана никелевый катализатор является лучшим [130].

Важным фактором, влияющим на активность катализатора, является подбор носителя, обеспечивающего большую механическую прочность и высокоразвитую каталитическую поверхность. Наибольшее применение в качестве носителя нашли оксиды алюминия и магния, портландцемент, шамот, природные глины [133—135].

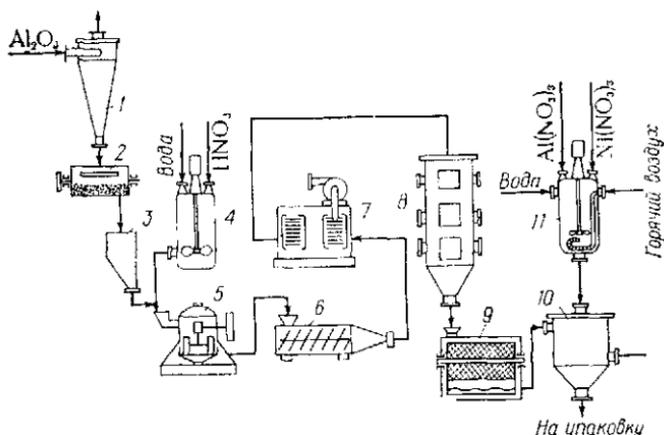


Рис. 61. Схема производства катализатора ГИАП-3:

1—циклон; 2—шаровая мельница; 3—бункер. 4—реактор для разбавления; 5—бегуны; 6—формовочная машина; 7—туннельная сушилка; 8—шахтная печь; 9—сита; 10—пропиточный реактор; 11—реактор для растворения солей.

Лучшими промоторами никелевого катализатора, нанесенного на Al_2O_3 , являются MgO , Cr_2O_3 , ThO . Содержание никеля в различных катализаторах колеблется от 4 до 20% (масс.) [136—138]. Катализатор ГИАП-3 предназначен для получения водорода из природного газа. Он имеет следующие характеристики:

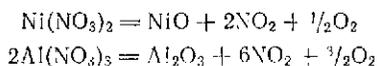
Состав, % (масс.)	
$\alpha-Al_2O_3$	93
$\gamma-Al_2O_3$	1,8
NiO	5,1
Плотность, г/см ³	
насыпная	Примерно 1,0
кажущаяся	» 2,0
истинная	» 3,1
Объем пор, %	» 35
Удельная поверхность, м ² /г	» 5
Прочность на раздавливание, МПа	Не менее 4,5

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

Технологическая схема производства представлена рис. 61. Оксид алюминия пневмотранспортом через циклон 1 подают в шаровую мельницу 2, где он размалывается в течение 24—36 ч до размеров 20—30 мкм и далее поступает в бункер 3. Азотную

кислоту концентрацией 45—47% подают в разбавитель 4, где ее разбавляют дистиллированной водой до концентрации 19—20%. Размолотый Al_2O_3 загружают в бегуны 5 для перемешивания с кислотой до образования густой однородной эластичной массы. Массу формируют в формовочной машине 6 методом экструзии в кольца или цилиндрики, гранулы помещают на противни и на вагонетках проваливают в туннельной сушилке 7 в течение 10—12 ч в токе подогретого воздуха. Далее носитель сушат горячими (130—150 °С) дымовыми газами. Для увеличения механической прочности и термостойкости катализатора гранулы Al_2O_3 прокаливают при 1000—1400 °С в шахтной печи 8 в токе дымовых газов, полученных при сжигании природного газа. Температуру в печи поднимают постепенно со скоростью 30 °С в 1 ч. По достижении 1400 °С Al_2O_3 начинают охлаждать с той же скоростью воздухом, нагнетаемым вентилятором. Прокаленный и отсеянный от пыли на ситах 9 носитель поступает в пропиточный реактор 10, снабженный перфорированной трубой для подачи горячего воздуха. Пропитку производят водными растворами солей $Ni(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$, взятых в соотношениях, позволяющих получить требуемый состав катализатора [2, 123—126]. Проникновение раствора внутрь гранул носителя определяется условиями пропитки [см. уравнение (III.37)]. Содержание SiO_2 в носителе должно быть не более 0,5%, так как при температурах выше 900 °С никель образует с SiO_2 неактивный силикат никеля [131]. В исходном носителе нежелательно присутствие $CuSO_4$, поскольку при восстановлении катализатора он выделяет сероводород, являющийся ядом.

Носитель пропитывают в течение 30—40 мин, пропиточный раствор готовят растворением сухих солей в реакторе 11, снабженном мешалкой. По окончании пропиточного цикла раствор удаляют, а твердую фазу сушат воздухом, поступающим в перфорированную трубу с температурой 300—350 °С; далее носитель охлаждают до 30—40 °С, снова пропитывают и сушат. Количество пропиток определяется содержанием NiO в катализаторе. Пропитанный носитель прокаливают в том же реакторе при 450—500 °С в течение 5 ч. При переходе от сушки к прокаливанию постепенно увеличивают температуру воздуха, поступающего в трубу: от 350 до 450—500 °С в течение 3—4 ч при скорости подъема температуры около 50 °С в 1 ч. Разложение солей идет по реакциям:



Катализатор охлаждают в течение 4 ч примерно до 150 °С, выгружают и отсеивают от пыли. Заключительным этапом является восстановление никеля водородом при 400 °С или парометановой смесью при 600—800 °С. В процессе восстановления образуется металлический Ni , являющийся собственно катализатором. Присутствие кислорода или большого избытка водяного пара приводит к образованию алюмината никеля $[Ni(AlO_2)_2]$, неактивного при конверсии метана [92]. Активность катализатора определяют на

очищенном от сернистых соединений природном газе, содержащем не менее 90% (об.) метана. Газ после конверсии при 800°C, соотношении пар:газ = 2:1, объемной скорости 2000 ч⁻¹ (по сухому исходному газу) должен содержать не более 0,6% непрореагировавшего CH₄. Содержание метана в отходящем газе по ГОСТ составляет 0,1—0,2%.

Контактная масса КС для окисления SO₂ в кипящем слое [21, 22, 87]. При использовании кипящего слоя катализатор должен быть особенно прочным, так как в противном случае в условиях интенсивного перемешивания он быстро истирается и уносится из зоны реакции [2]. Например, потери промышленного ванадиевого катализатора БАВ при работе в режиме кипящего слоя составляют за месяц не менее 8—10% от первоначальной загрузки. Износостойчивость ванадиевых контактов значительно повышается при использовании сферического алюмосиликатного носителя [2, 139, 140].

Катализатор КС представляет собой матовые сферические гранулы темно-желтого цвета и имеет следующие характеристики:

Состав, % (масс.)	
V ₂ O ₅	Не менее 7
K ₂ O	Не менее 7
Al ₂ O ₃	4—6
SiO ₂	82—80
Плотность, г/см ³	
истинная	2,2
кажущаяся	1,3
Объем пор, %	Примерно 50
Удельная поверхность, м ² /г	» 20
Степень истирания в месяц, %	Не более 1

Процесс получения катализатора КС состоит из следующих основных стадий: 1) приготовление раствора сульфата алюминия; 2) получение сферического носителя; 3) сушка и прокалка сферического носителя; 4) пропитка носителя; 5) сушка и прокалка катализатора [141—143]. Технологическая схема производства представлена на рис. 62.

Сырьем для получения носителя являются гидроксид алюминия, серная кислота и раствор жидкого стекла. В реакторе 1, куда поступают Al(OH)₃, H₂SO₄ и острый пар, производится разварка гидроксида алюминия с образованием сульфата алюминия. Разварку силикат-глыбы ведут в автоклаве 24, откуда жидкое стекло подают в формовочную колонну 9. Туда же на формовку поступает раствор Al₂(SO₄)₃. В эту же колонну вводят масло. Сформованные шарики гидрогеля транспортируются водой в емкость мокрых обработок 13. Там проводятся операции созревания, активации и промывки гидрогеля. Именно на этой стадии возможно вводить в состав катализатора требуемое количество адсорбированного алюминия. Большие количества Al₂O₃ в носителе (выше 5%) сильно инактивируют катализатор, взаимодействуя с V₂O₅. При наличии менее 4% Al₂O₃ ухудшаются прочностные характеристики контактной массы. Промытый гидрогель подают на лепточную сушилку 16,

а затем в камеру прокалочной печи КС 18 с конвективно-радиационным нагревом псевдооживленного слоя.

Затем носитель поступает в отделение пропитки — реактор 29. Метаванадат калия из технического V_2O_5 готовят по методике, приведенной выше (см. стр. 128). В реактор 27 загружают раствор метаванадата калия и вносят сухую соль K_2SO_4 . Исходная концентрация раствора KVO_3 — 160 г/л (в пересчете на V_2O_5), концентрация K_2SO_4 должна составлять 120 г/л. В реактор 29, снабженный паровым обогревом и мешалкой, загружают носитель, заливают

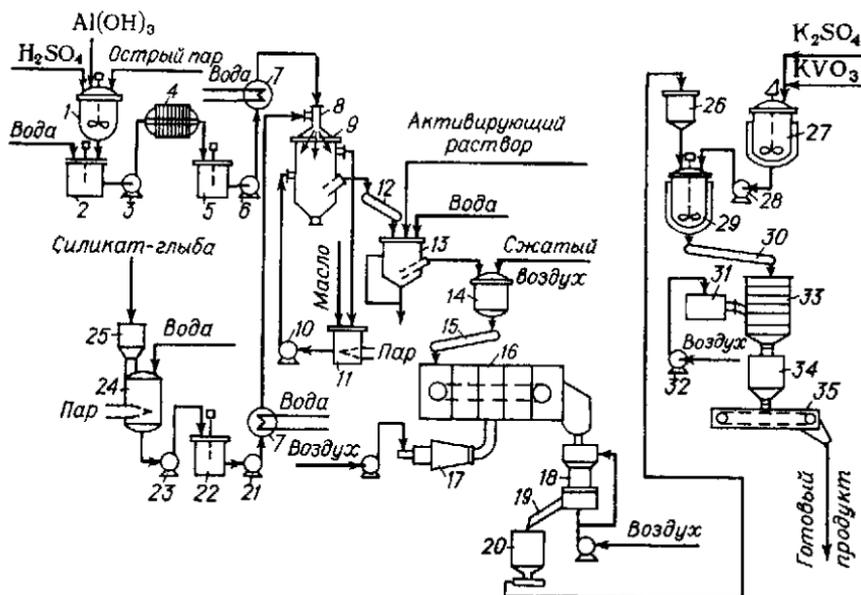


Рис. 62. Схема производства ванадиевого катализатора КС:

1 — реактор; 2, 5, 11, 22 — сборники; 3, 6, 10, 21, 23, 28 — насосы; 4 — фильтр-пресс; 7 — холодильники; 8 — смеситель; 9 — формовочная колонна; 12, 30 — желобы; 13 — емкость мокрых обработок; 14 — montage; 15 — лоток; 16 — ленточная сушилка; 17, 31 — топки; 18 — аппарат КС; 19 — вибросито; 20, 25, 25, 34 — бункеры; 24 — автоклав; 27, 29 — реакторы; 32 — вентилятор; 33 — шахтная печь; 35 — ленточный конвейер.

пропиточный раствор из расчета 1,5 объема на 1 объем носителя, включают обогрев и мешалку. Пропитку ведут при 80°C в течение 2 ч. Конец пропитки определяют по изменению концентрации пропиточного раствора.

Активность катализатора A является функцией ряда технологических параметров пропитки

$$A = f(C_1, C_2, U, t, \tau, I_n) \quad (\text{III. 46})$$

где C_1 и C_2 — концентрация V_2O_5 и K_2SO_4 в пропиточном растворе соответственно, г/л; U — объемное соотношение твердой и жидкой фаз; t — температура пропитки; τ — время пропитки; I_n — интенсивность перемешивания фаз.

При $U = 1 \div 1,5$ концентрация пропиточных растворов связана с содержанием активных оксидов в контактной массе КС следующей зависимостью [140]

$$C_3 = \frac{aC_1}{\sqrt{1 + (bC_1)^2}} \quad (\text{III. 47})$$

где C_3 — концентрация V_2O_5 в катализаторе, % (масс.); a, b — коэффициенты пропорциональности.

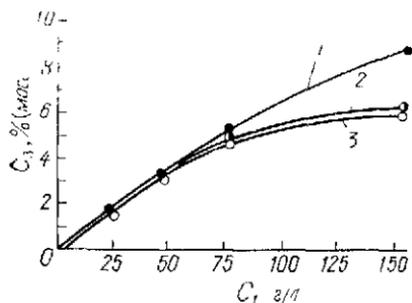


Рис. 63. Зависимость содержания V_2O_5 в катализаторе (C_3) от концентрации V_2O_5 в пропиточном растворе (C_1) при различном содержании в нем K_2SO_4 (C_2). C_2 , г/л: 1—120; 2—80; 3—40.

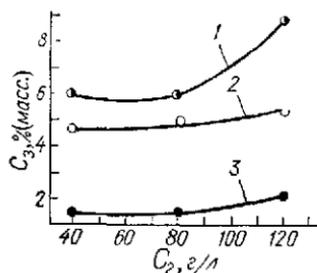


Рис. 64. Зависимость содержания V_2O_5 в катализаторе (C_3) от концентрации K_2SO_4 в пропиточном растворе (C_2) при различном содержании в нем V_2O_5 (C_1). C_1 , г/л: 1—156; 2—76; 3—23.

Концентрацию K_2O [% (масс.)] в контактной массе рассчитывают по формуле

$$C_4 = a_i C_2 + b_i \quad (\text{III. 48})$$

где $a_i = C_1 \cdot 0,2 \cdot 10^{-3} + 0,3 \cdot 10^{-2}$; $b_i = \frac{0,078 C_1}{\sqrt{1 + (0,025 C_1)^2}}$.

Как видно из рис. 63 и 64, с увеличением концентрации V_2O_5 в растворе повышается движущая сила процесса пропитки, увеличивается содержание V_2O_5 в контактной массе. Присутствие сульфата калия в пропиточном растворе способствует адсорбции ванадата калия на алюмосиликате. Увеличение содержания K_2O в катализаторе зависит от концентрации как сульфата, так и ванадата калия в исходном растворе (рис. 65, 66) [22].

Пропитанный носитель отжимают на фильтр-прессе 4 (см. рис. 62), сушат 3—4 ч в колонне 9 при $120^\circ C$. Для ликвидации корки оксидов, откладывающейся при сушке на наружной поверхности гранул, последние обкатывают в барабане. Носитель прокачивают в аппарате 18 в течение 2 ч при $550\text{--}600^\circ C$. При термической обработке идет формирование пористой структуры катализатора (см. гл. II): размеры пор с повышением концентрации соли ванадия в твердой массе и температуры прокалывания (до $800^\circ C$)

увеличиваются до десятков и сотен нанометров, при этом общий объем пор практически не изменяется [144-146]. Зависимость среднего радиуса пор $r_{\text{ср}}$ от температуры прокаливания [141] определяют по уравнению

$$r_{\text{ср}} = 10^{\kappa(t+a)} \quad (\text{III. 49})$$

где κ — постоянная, равная для описанных выше условий $1/300$; $800^\circ\text{C} \geq t \geq 400^\circ\text{C}$; a — постоянная, равная 250.

Пыль отсеивают на вибросте 19. Если исходный носитель имеет несферическую форму гранул, то в конце технологического

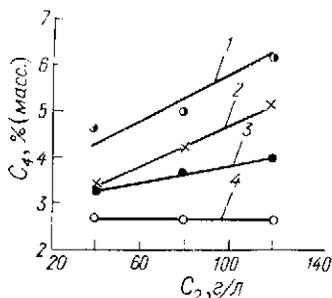


Рис. 65. Зависимость содержания K_2O (C_1) в катализаторе от концентрации K_2SO_4 (C_2) в пропиточном растворе при различном содержании в нем V_2O_5 (C_1) C_1 , г/л: 1—156; 2—76; 3—43; 4—23.

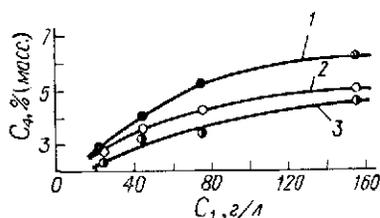


Рис. 66. Зависимость содержания K_2O (C_1) в катализаторе от концентрации V_2O_5 (C_1) в пропиточном растворе при различном содержании в нем K_2SO_4 (C_2): C_2 , г/л: 1—120; 2—80; 3—40.

цикла длительно обкатывают катализатор во вращающемся барабане с целью истирания острых углов. Затем отсеивают пыль.

Активность катализатора определяется степенью превращения сернистого ангидрида в серный, которая при $V = 4000 \text{ ч}^{-1}$, концентрации в газовой смеси 10% (об.) SO_2 и 90% (об.) воздуха и 485°C должна составлять не менее 85%. При соблюдении всех параметров технологического режима степень окисления SO_2 достигает 92%. Температура зажигания (см. гл. II) свежего катализатора при нормальной газовой смеси составляет около 380°C [2] вместо 420°C для массы БАВ [147]. Снижение температуры газа на входе в аппарат на $40\text{--}45^\circ\text{C}$ дает значительный экономический эффект вследствие: повышения степени контактирования в первом слое, что способствует увеличению степени превращения SO_2 во всем аппарате; сокращения требуемой поверхности теплообмена для нагрева газа, поступающего в аппарат; уменьшения опасности перегрева контактной массы в конце первого слоя, а следовательно, и опасности термической инактивации катализатора [148—150].

Серебряный катализатор окисления метанола в формальдегид [151—153] получают путем пропитки дробленой немзы нитратом серебра. Катализатор представляет собой частицы неправильной

формы размером 2—3 мм, имеющие серую окраску с блеском. Серебро находится в мелкокристаллическом состоянии в порах носителя (пемзы) и составляет 30—35% от массы последнего. Катализатор имеет следующие характеристики:

Плотность, г/см ³		
насыщенная		0,6
пестинная		3,33
Объем пор, %	Примерно	62
Удельная поверхность, м ² /г	»	1

Схема производства серебряного катализатора приведена на рис. 67.

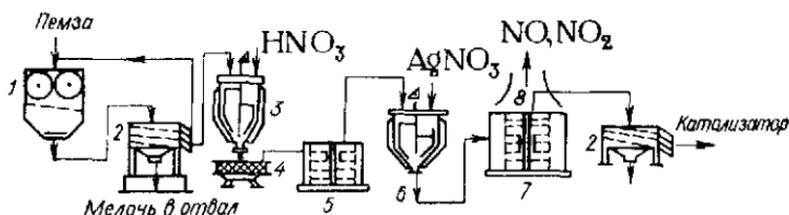


Рис. 67. Схема производства серебряного катализатора на пемзе: 1 — валковая дробилка, 2 — вибросито; 3 — реактор с мешалкой и паровой рубашкой, 4 — нутч-фильтр; 5 — сушильная камера, 6 — реактор с мешалкой и паровым обогревом, 7 — прокалочная печь, 8 — вытяжка для удаления оксидов азота.

Крупные куски пемзы, поступающие в катализаторный цех, измельчают в дробилке 1 и рассевают на вибросите 2. Мелкая фракция идет в отвал, крупная — возвращается в дробилку, а средняя — поступает в реактор 3 на кислотную обработку для удаления примесей железа, вызывающих глубокий крекинг спирта и сажеобразование. Извлекают железо 20%-ной азотной кислотой при 60—70 °С в течение 7—8 ч. Реактор выполнен из кислотостойких материалов, снабжен мешалкой и паровым обогревом. На нутч-фильтре 4 носитель отделяют от кислоты и тщательно промывают дистиллированной водой при 60—70 °С. После сушки при 100—110 °С в электрической сушильной камере 5 пемза поступает на пропитку в реактор 6. Гранулы пропитывают 28,6% раствором нитрата серебра с одновременным выпариванием воды при 100 °С. Аппарат 6 снабжен рубашкой, нагреваемой паром под давлением 0,3—0,5 МПа. В реакторе 6 твердая и жидкая фазы непрерывно перемешиваются. При таком методе пропитки соль неравномерно располагается по поверхности пор носителя, основная масса ее сосредотачивается на периферийных участках пор и наружной поверхности гранул [18, 153]. Пропитанный катализатор выгружают на прозивку и прокаливают в электротечи 7 при 650—700 °С.

В процессе термообработки нитрат серебра разлагается с выделением серебра и оксидов азота. Кинетика разложения соли описывается уравнением [151]

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad (III.50)$$

где x — степень разложения соли; $n = \delta + b$; δ — число последовательных стадий при образовании устойчивого начального центра новой фазы; b — постоянная, характеризующая форму ядра (для сферических ядер $b = 3$; для цилиндрических — $b = 2$; для плоских — $b = 1$).

Конец термообработки определяют по прекращению выделения оксидов азота. Готовый катализатор отсеивают от мелочи и пыли на вибросите 2.

Срок службы катализатора составляет 3—4 месяца, далее активность падает вследствие блокировки работающей поверхности углеродистыми отложениями. Регенерируют катализатор выжиганием углеродистых веществ в токе воздуха или кислорода при 650—750 °С. Часовая производительность установки достигает

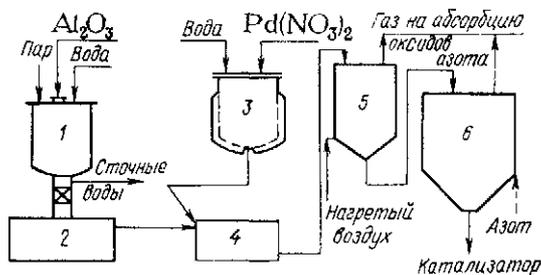


Рис. 68. Схема производства катализатора АПК-2:

1 — аппарат для обессеривания носителя; 2, 5 — сушилки; 3 — реактор с мешалкой и паровой рубашкой; 4 — прямооточный барабанный смеситель; 6 — прокаточная печь.

55 кг стандартного формалина с 1 кг катализатора. Серебряный катализатор целесообразно применять только в тех случаях, когда необходимо получать формалин, стабилизированный метанолом.

Катализатор АПК-2 (палладированный оксид алюминия) используют для очистки хвостовых газов производства разбавленной азотной кислоты от оксидов азота, а также в других окислительных процессах. Катализатор состоит из $2 \pm 0,2\%$ Pd и $98 \pm 0,2\%$ γ - Al_2O_3 . Палладий находится в мелкодисперсном состоянии. При малых (около 2%) концентрациях покрытие поверхности приближается в среднем к моноатомному. Катализатор АПК-2 имеет следующие характеристики [5, 6, 154]:

Размер гранул, мм	12×12
Насынная плотность, г/см ³	1,1—1,2
Потери от разрушения гранул в месяц, %	Примерно 0,5

Получать АПК-2 можно по следующей технологической схеме (рис. 68). Таблетированный оксид алюминия через воронку загружают в аппарат 1, предварительно заполненный на $1/3$ обессериванной водой, где проводят обессеривание. После загрузки носителя реактор полностью заливают водой, подают острый пар для нагревания и перемешивания массы, обрабатывая таким образом γ - Al_2O_3 в течение 1 ч. В том же аппарате носитель отмывают до

отсутствия серы в промывной воде, затем сушат его в сушилке 2 при 250—300 °С. Раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ получают в реакторе 3 разбавлением палладиевой «пасты» обессоленной водой до концентрации 86 ± 2 г/л (в пересчете на Pd). В проточный барабанный смеситель 4, снабженный приводом для вращения барабана, загружают освобожденный от серы Al_2O_3 и подают раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Количество подаваемой соли определяется содержанием Pd в готовом катализаторе. В процессе пропитки, которая продолжается 1 ч, раствор полностью поглощается носителем.

Эффективный коэффициент диффузии D_2 раствора в порах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ рассчитывают по формуле (III.35). Пропитанный носитель сушат горячим воздухом в аппарате 5 в течение 40 ч при 200—220 °С. Сушилка представляет собой полый цилиндрический аппарат с коническим дном. Затем катализатор прокаливают в печи 6 при 380—400 °С в атмосфере азота, при этом соль разлагается: $2\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{PdO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$. Окончание прокаливания определяют по прекращению выделения оксидов азота. В среднем время, необходимое для полного разложения соли в указанных условиях, составляет примерно 60 ч. Катализатор охлаждают до 50—60 °С в токе азота и затаривают в чистые сухие герметично закрывающиеся барабаны. Катализаторная масса должна обеспечить очистку газа от оксидов азота до остаточного содержания NO , не превышающего 0,006 %.

Кобальтомолибденовый катализатор на оксиде алюминия используют для гидрирования серуорганических примесей нефтяных фракций. Цилиндрические гранулы имеют размер $4,5 \times 5,5$ мм, насыпную плотность 0,64—0,74 г/см³. Пористую структуру катализатора образует активный оксид алюминия, составляющий примерно 82% от общей массы, каталитически активными являются оксиды кобальта (около 4,5%) и молибдена (около 13,5%) [154].

В реакторе с мешалкой осаждают $\text{Al}(\text{OH})_3$ при сливании растворов алюмината натрия (с модулем 2,1—2,3) и 15%-ной H_2SO_4 . Осаждение длится 2—2,5 ч при pH пульпы 9,2—9,5. По окончании осаждения пульпу нагревают острым паром и кипятят 1 ч при 110 °С, отфильтровывают на фильтр-прессе и промывают паровым конденсатом до отсутствия сульфат-ионов в промывных водах. В реакторе, снабженном рамной мешалкой, нагретую до 80 °С пульпу $\text{Al}(\text{OH})_3$ перемешивают 1,5—2 ч с растворами молибдата аммония и нитрата кобальта, направляют на фильтр-пресс для отжима. Пройдя формовочную машину, контактная масса с влажностью 65% поступает в ленточную сушилку, где ее высушивают до остаточной влажности примерно 10% в течение 3 ч при 100—120 °С и прокаливают в электронагреве при 630—650 °С. Термообработка при высоких температурах происходит 2—3 ч. После этого катализатор должен содержать не более 3,5% влаги. Степень гидроочистки от серуорганических примесей на алюмокобальтомолибденовых катализаторах составляет не менее 99%.

Катализаторы риформинга. *Риформинг* — это крекинг низкооктановых бензинов или лигроинов, применяемый для повышения

октанового числа карбюраторного топлива или для получения углеводородов, используемых в органическом синтезе. При каталитическом риформинге можно получать высокооктановые бензины или ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилол.

Существует ряд промышленных процессов риформинга, отличающихся друг от друга используемыми катализаторами, температурой, давлением, методами регенерации и состоянием катализатора. Наибольшее распространение получил так называемый *платформинг* — каталитический процесс переработки бензино-лигроиновых фракций прямой гонки, проводимый на платиновом катализаторе в присутствии водорода.

Катализаторы платформинга получают методом пропитки оксидноалюминиевого носителя водным раствором платинохлористоводородной кислоты. В качестве носителя используют таблетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером $2,8 \times 5$ мм. Катализатор имеет два вида активных центров: 1) дегидрирующие центры на мелкодисперсной платине, содержащейся на носителе в количестве 0,3—1% (масс.); 2) центры, изомеризующие и проводящие группу кислотно-основных реакций, ведущих к ароматизации. Последние расположены на кислой поверхности фторированного или хлорированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Гидрирующая и изомеризующая функции катализаторов во многих отношениях независимы друг от друга. Тем не менее совместное действие этих двух факторов препятствует осаждению продуктов коксообразования на поверхности контактной массы. Кокс осаждается главным образом на поверхности Al_2O_3 , в то время как Pt является катализатором гидрогенизации кокса и коксообразующих веществ [155]. Продолжительность рабочего периода катализатора без регенерации составляет несколько месяцев. В процессе работы уменьшается поверхность и каталитическая активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако наиболее значительные изменения обусловлены укрупнением мелких кристаллов Pt, в результате которого снижается удельная активность металла и уменьшаются гидро- и дегидрогенизационные функции контактной массы. Рост кристаллитов Pt можно уменьшить, если ввести в состав катализатора рений. Последний образует с платиной сплавы, обладающие большей стабильностью, чем чистая Pt. Обычно его вводят в количествах, примерно эквивалентных количеству платины.

Определенная кислотность катализатора достигается введением в его состав ионов хлора или фтора. С этой целью таблетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до пропитки насыщают газообразным хлором или в процессе пропитки в пропиточный раствор добавляют требуемые количества HCl. Пропитку проводят в течение 2 ч при 20°C, далее поднимают температуру до 70—80°C и выдерживают гранулы в растворе еще 1 ч. Платинохлористоводородную кислоту и перренат аммония (или ренийевую кислоту) берут в количествах, обеспечивающих получение на катализаторе примерно 0,45% (масс.) Pt и около 0,4% (масс.) Re. Соотношение объема раствора к объему носителя равняется 1,5--1.

Галогенированные катализаторы прокаливают при 500°C и после охлаждения обрабатывают газообразным сероводородом [156]. Содержание хлора в катализаторах составляет $1,1 \pm 0,1\%$ (масс.). Регенерация достигается пропуском через катализатор дымовых газов, содержащих $0,5-1\%$ (об.) кислорода. Коке выжигается при минимальных рабочих температурах (около 300°C).

Катализаторы на основе активного угля предназначены для очистки отходящих газов ТЭЦ, предприятий цветной и черной металлургии, сернокислотных заводов от серусодержащих соединений

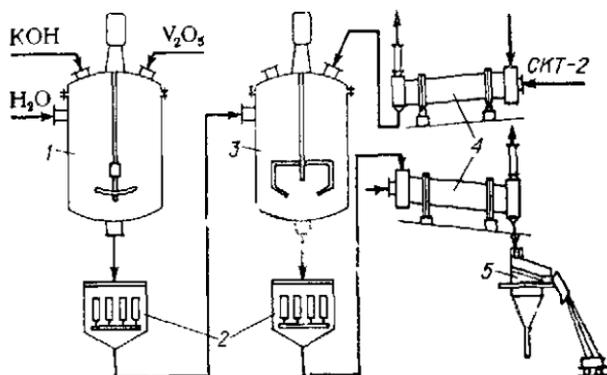


Рис. 69. Схема производства катализатора на основе АУ:

1—реактор для получения KVO_3 ; 2—фильтры; 3—реактор для пропитки; 4—барабанные сушилки; 5—сита.

путем их окисления до SO_3 или элементарной серы [157, 158]. Получают их пропиткой активного угля марки СКТ-2 (ТУ № Д2ГУ-939-76) раствором ванадата или подида калия [157]. Следует отметить, что уголь здесь — не только носитель, но и катализатор окисления, поэтому рассматриваемая контактная масса может быть лишь условно отнесена к данной группе.

Характеристика пористой структуры угля марки СКТ-2:

Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	
общий	0,75
микропор	0,45
переходных пор	0,09
макропор	0,21
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$	1600
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,48

Содержание KI и KVO_3 в катализаторе составляет примерно 1 и 3% (масс.) соответственно. Гранулы имеют цилиндрическую форму, диаметр около 1,6 мм и высоту приблизительно 4 мм. Производство катализаторов включает следующие операции: подготовка носителя, приготовление пропиточного раствора, пропитка, термообработка, отсеивание пыли и нестандартных гранул.

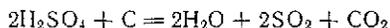
Схема производства представлена на рис. 69. В реакторе 1 получают раствор метаванадата калия из технического V_2O_5 по

методике, описанной выше (стр. 128). Далее раствор освобождают от посторонних включений на фильтре 2 и направляют в реактор для пропитки 3, снабженный рамной мешалкой, где доводят водой до рабочей концентрации 15 г/л.

В реактор 3 загружают уголь, предварительно высушенный в барабанной сушилке 4 при 100—110°C до остаточной влажности 2—3%. Пропитку ведут в течение 24 ч при 20—25°C и периодическом перемешивании. Исходное соотношение твердой и жидкой фаз составляет 1 : 1. Пропитанная масса отфильтровывается от избыточного раствора на фильтре 2, высушивается в сушилке 4 при 100—110°C и отсеивается от мелочи и пыли на ситах 5.

Катализатор, содержащий KI, можно приготовить по той же технологической схеме, используя в качестве пропиточного раствора приготовленный в реакторе 1 водный раствор KI, содержащий 5 г/л соли. Степень очистки газов на этих катализаторах составляет 97—99%. Регенерация достигается нагреванием катализатора при 370—400°C в токе инертного газа. Срок службы катализатора определяется сроком службы исходного угля СКТ-2 при проведении регенерации по методу термодесорбции.

В процессе термодесорбции происходит химическое взаимодействие между серной кислотой и углеродом по реакции:



Это приводит к частичной потере угля, находящегося в стехиометрическом отношении к количеству сорбированной H_2SO_4 , которая составляет 6% (масс.) от количества кислоты [158].

КОНТАКТНЫЕ МАССЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ СМЕШЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ

Основные процессы

У всех катализаторов этого типа на одной из начальных стадий производства компоненты механически смешивают друг с другом. В процессе приготовления катализатора возможно образование твердых растворов, химических соединений, многофазных систем. Различают сухой и мокрый способы смешения [3, 20, 71, 108].

При мокром способе смешивают суспензию одних компонентов с раствором других. Далее осадок отжимают от раствора на прессах, сушат и формуют. Содержание растворенного компонента в катализаторе определяется концентрацией его в растворе, сорбционной способностью суспензии и остаточной влажностью осадка. Такое смешение позволяет получить достаточно однородную контактную массу, однако реализация его в промышленных условиях представляет известные трудности.

Смешение сухих компонентов производят с одновременным увлажнением образовавшейся смеси, что необходимо для получения при последующей формовке прочных гранул. При таком способе смешения реагенты недостаточно равномерно распределяются

по объему зерна. Общая технологическая схема приготовления контактных масс методом сухого смешения включает последовательный ряд основных операций (схема 3).

С х е м а 3. Получение контактных масс смешением сухих компонентов



Измельчение исходных материалов в значительной степени определяет однородность контактной массы. Процессы измельчения условно подразделяют на дробление (крупное, среднее и мелкое) и измельчение (тонкое и сверхтонкое). Однородность катализатора возрастает со степенью измельчения n исходных материалов

$$n = D/d \quad (\text{III. 51})$$

где D и d — средние характерные размеры куска материала до и после измельчения соответственно.

Характерным линейным размером куска шарообразной формы является диаметр, кубической формы — длина ребра. Характерный линейный размер кусков неправильной геометрической формы можно найти по формуле

$$d = \sqrt[3]{lbh} \quad (\text{III. 52})$$

где l , b , h — максимальные длина, ширина и высота куска.

Средний характерный размер куска в смеси равен

$$d = \frac{d_{\text{ср}1}C_1 + d_{\text{ср}2}C_2 + \dots + d_{\text{ср}n}C_n}{C_1 + C_2 + \dots + C_n} \quad (\text{III. 53})$$

где $d_{\text{ср}1}$, $d_{\text{ср}2}$, ..., $d_{\text{ср}n}$ — средние размеры кусков каждой фракции, мм; C_1 , C_2 , ..., C_n — содержание каждой фракции, % (масс.).

В производстве контактных масс методом смешения в большинстве случаев требуются высокие степени измельчения, достигаемые в барабанных, шаровых и вибрационных мельницах. На первых стадиях дробления в качестве измельчающих машин применяют валковые и щековые дробилки для прочных материалов и молотковые — для рыхлых.

Смешение измельченных сыпучих материалов проводят в смесителях различной конструкции: барабанных, шнековых, лопастных, ленточных и др. Однородность катализатора как по партиям, так и в отношении отдельных гранул достигается интенсивным перемешиванием шихты и гомогенизацией контактных масс

в процессе производства [3]. При смешении любого числа компонентов смесь анализируют путем оценки распределения одного компонента в остальной системе методами статистического анализа. Совершенной смесью двух компонентов считают такую, где любая единичная частица симметрично окружена постоянным числом зерен обоих компонентов. Однако такая модель не может быть реализована в промышленных условиях, так как нарушается при любом последующем перемешивании. Более целесообразно применять в качестве идеальной такую смесь, в которой имеется максимальная хаотичность в распределении частиц при среднестатистической равномерности [159].

Степень однородности смеси характеризуют выборочным стандартным отклонением массовой доли (s) [159]

$$s = \sqrt{\frac{\sum (m_i - \bar{s})^2}{N-1}} \quad (\text{III. 54})$$

где m_i — массовая доля исследуемого компонента в i -й пробе; \bar{s} — выборочное среднее отклонение массовой доли компонента; N — число проб.

Значение s зависит от массы контрольной пробы (число частиц в пробе). На стадии смешения компонентов в катализатор вносят различные технологические добавки, способствующие порообразованию (вода, глицерин, смолы), упрочнению катализатора (растворимое стекло, алюминат натрия, полиуретановый клей и т. д.) и облегчению процесса формования гранул (растворимое стекло, некоторые кислоты, вода и др.).

Для рассматриваемой группы контактных масс принципиально возможно использовать такие способы формовки, как экструзия, намазывание пасты в отверстия перфорированной стальной пластинки, прессование. Однако высокая прочность гранул достигается лишь в процессе прессования массы с введенным в нее связующим добавок.

Удобным методом формовки увлажненной шихты является гранулирование на тарельчатом грануляторе, позволяющее получать зерна сферической формы [3, 160]. Гранулятор представляет собой диск с бортиками, вращающийся на наклонной оси. Порошок катализатора, увлажненный водой или раствором связующего, непрерывно подают из питателя на диск гранулятора, где он закатывается в шарики. Специальным скребком, укрепленным в центре диска, готовые гранулы сбрасываются в приемный бункер. Размер получаемых гранул (d) для данной смеси (с определенной способностью к грануляции) зависит от следующих величин:

$$d = f(\theta_n, \omega_n, W) \quad (\text{III. 55})$$

где θ_n — угол наклона оси гранулятора; ω_n — скорость вращения диска; W — влажность порошка.

Для повышения прочности и окончательного формирования структуры гранулы катализатора подвергают термической обработке при определенных в каждом конкретном случае температу-

рах. Режим прокаливания (t , t , среда) зависит от условий применения катализатора и характера исходного сырья. Требуемая пористая структура контактных масс достигается варьированием степени измельчения исходных составляющих, температуры прокаливания, добавок специальных порообразующих веществ. Поры — это промежуток между частицами исходных составляющих и связующих добавок и их же каналы, образовавшиеся в результате выделения газов и паров при выгорании компонентов твердого тела.

Гранулы могут быть упрочнены при нагревании вследствие спекания исходных частиц порошка, протекающего по механизму межкристаллической диффузии [3, 161], или за счет плавления эвтектики. Прокаленный катализатор отсеивают от пыли и упаковывают.

Цинк-хромовый катализатор синтеза метанола

Синтез метанола из CO и H_2 в промышленных условиях проводят на цинк-хром-медных и цинк-алюмомедных катализаторах [20, 162—165].

К исходному сырью предъявляют жесткие требования, так как примеси щелочных металлов вызывают образование высших спиртов, а в присутствии примесей никеля и железа ускоряются реакции, идущие с образованием метана. В синтез-газе не допускается содержание карбонила железа и соединений серы.

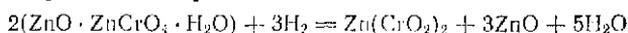
Свежеприготовленный катализатор $ZnO \cdot ZnCrO_4 \cdot H_2O$ имеет следующие характеристики:

Состав, % (масс.)	
ZnO	30
ZnCrO ₄	66,6
графит	0,4
H ₂ O	3
Насыпная плотность, г/см ³	1,43
Пористость, %	18,3
Удельная поверхность, м ² /г	8,3

Катализатор готовят методом смешения сухих компонентов. Для этого смешивают сухие оксид цинка и хромовый ангидрид при одновременном измельчении в бегунах с небольшим увлажнением образующейся смеси водой из разбрызгивателя, смонтированного в верхней части аппарата. Первичные частицы катализаторной массы при этом имеют неправильную форму, непрозрачные и очень неоднородны по размеру. Наряду с крупными частицами размером более $1 \cdot 10^3$ нм имеется много мелких. Средний размер частиц составляет примерно $5 \cdot 10^2$ нм. Образующаяся в процессе смешения хромовая кислота взаимодействует с кристаллами оксида цинка, постепенно пропитывая их от поверхности к центру [166]. Полученную массу выгружают и тщательно перемешивают с графитом (около 1% от массы смеси). Смесь формуют на таблеточной машине в таблетки размером 9×9 мм. Термообработку катализатора совмещают с процессом восстановления. Недостатком рассмотренной технологии является неравномерное распределение исходных

компонентов по объему таблетки и небольшая прочность последних. Увеличить однородность состава катализатора можно было бы за счет более интенсивного увлажнения смешиваемой массы. Однако это ухудшает прочностные характеристики катализатора.

В процессе восстановления катализатора при 190—210 °С хромат цинка переходит в хромит:



В качестве восстановителя используют синтез-газ, водород, азотоводородную смесь. Наблюдается образование цинк-хромовой шпинели вследствие диффузии более подвижного компонента (Cr_2O_3) на поверхность менее подвижного (ZnO). В результате такой диффузии ZnO покрывается мономолекулярным слоем Cr_2O_3 , дальнейшая диффузия молекул Cr_2O_3 в кристаллическую решетку ZnO приводит к образованию каталитически активной шпинели [164, 165]. Восстановление проводят либо в самой колонне синтеза при очень медленном нагреве, либо в специальном аппарате. В процессе восстановления изменяется физико-химическая характеристика контактной массы. Восстановленная масса имеет насыпную плотность 1,28 г/см³; пористость — около 36%, удельную поверхность — примерно 150 м²/г.

Производительность катализатора составляет 2,7 см³/(см³·ч) при следующих условиях: $V = 40\,000$ ч⁻¹; $t = 380$ °С; $\text{H}_2 : \text{CO} = 2$; $P = 25$ МПа. Срок службы катализатора — шесть месяцев.

Сульфованадат-диатомитовая контактная масса (СВД)

Катализатор предназначен для окисления SO_2 . Его выпускают в виде цилиндрических гранул размером 3,5 × 8 мм или в виде колец с наружным диаметром 10 мм, высотой 8—10 мм и внутренним диаметром 3,5 мм. СВД получают сухим смешением компонентов — природного диатомита с сульфо- или пиросульфованадатом калия [167—169]. СВД значительно дешевле БАВ, механически прочнее, но по активности несколько уступает последней.

Основные характеристики катализатора:

Состав, % (масс.)	
V_2O_5	6—7
K_2O	9—10
CaO	2—3
SiO_2	56—62
сульфаты (в пересчете на SO_4^{2-})	18—19
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, не более	5
Пористость, %	20
Удельная поверхность, м ² /г	3—4
Средний радиус пор, нм	200—300

Диатомит одного месторождения, используемый в качестве носителя, представляет собой крупнопористый материал (определяющие радиусы пор лежат в области 100—200 нм) с высоким (около 90%) содержанием кремнезема и минимальным содержанием полугорных оксидов (примерно 1,5% Fe_2O_3 и 3% Al_2O_3).

Технология катализатора (рис. 70) сводится к следующему.

Диатомит подсушивают в аппарате КС 1 горячим воздухом при 120—150 °С до влажности 5—7%. Затем его направляют в шаровую мельницу 5 через бункер 2. Технический оксид ванадия (V), содержащий не менее 80% V_2O_5 , дробят в зубчатой дробилке 3 до кусков размером 2—3 мм и далее в вибромельнице 4 до порошкообразного состояния (размер частиц 200 мкм). Смешение диатомита и оксида ванадия (V) производят в шаровой мельнице одновременно с тонким измельчением. Смесь компонентов поступает в ап-

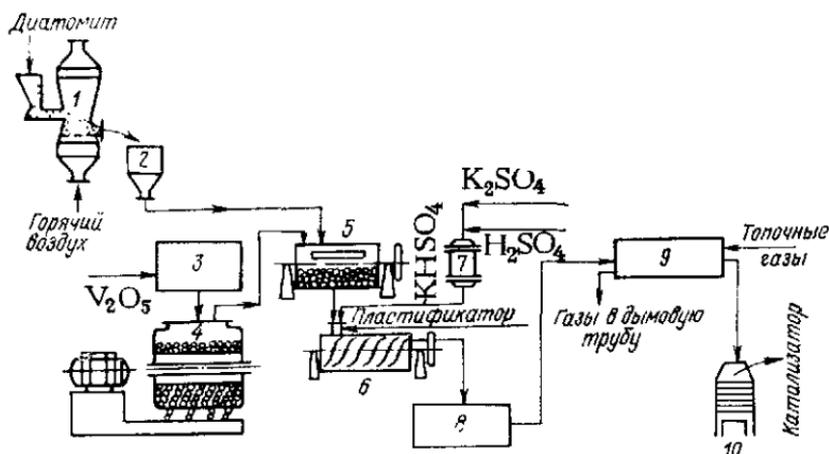
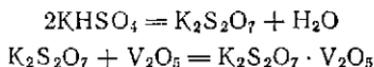


Рис. 70. Схема производства контактной массы СВД:

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

парат 6, представляющий собой смеситель-гранулятор шнекового типа с экструзионным выдавливанием массы. В нем твердую фазу смешивают с раствором бисульфата калия и гранулируют в присутствии пластификатора (стеариновая кислота и графит). Бисульфат калия готовят в освинцованном реакторе 7 по реакции: $K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$. Гранулы, выходящие из гранулятора, содержат 26—30% влаги. Их сушат в ленточной сушилке 8 (транспортере) примерно при 120 °С до влажности 22%. Прокачивают катализатор в печи 9 барабанного типа за счет теплоты, получаемой от сжигания природного газа. Топочные газы и сырые гранулы проходят в печи противотоком. Температура газа на входе в печь составляет 580 °С, на выходе — не ниже 200 °С. В процессе прокачивания образуется пиросульфovanат калия по реакциям:



Образующийся $K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$ плавится при $t > 280$ °С и растворяется в избытке пиросульфата калия. В отличие от БАВ для

катализатора СВД не требуется дополнительного насыщения сернистым газом. Степень превращения SO_2 , определенная в стандартных условиях ($t = 485^\circ\text{C}$; $V = 4000 \text{ ч}^{-1}$; $C_{\text{SO}} = 10\%$), должна составлять не менее 86% [170, 171].

Никель-вольфрамовый катализатор гидрирования ароматических углеводородов

Катализатор используют в сульфидной форме. Состав промышленной контактной массы: 2 моль NiS на 1 моль WS_2 . Более дешевым является катализатор, содержащий до 40–50% (масс.) оксида алюминия. Однако добавка Al_2O_3 снижает гидрирующую способность контактной массы и изменяет ее селективность — увеличивает изомеризующую способность [68].

Технология основана на отдельной подготовке исходных составляющих и их последующем взаимодействии на стадиях смешения и термической обработки. Раздельное осаждение компонентов способствует улучшению качества катализатора, так как при этом достигается более высокая чистота каждого из компонентов.

Сливая растворы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3 , осаждают гидроксокарбонат никеля при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 8\div 8,5$. Отфильтрованный осадок промывают, сушат и тщательно измельчают в порошок. В бегунах смешивают порошки вольфрамовой кислоты и гидроксокарбоната никеля. В процессе смешения образуется оксидная никель-вольфрамовая масса, которую термически обрабатывают в среде сероводорода и водорода при $425\text{--}450^\circ\text{C}$. Сульфидную никельвольфрамовую массу измельчают и таблетуют. Гидрирование на данном катализаторе проводят при $220\text{--}370^\circ\text{C}$. С увеличением содержания Al_2O_3 в массе температура процесса, при которой глубина гидрирования бензола такая же, как в присутствии катализатора без Al_2O_3 , повышается на $15\text{--}50^\circ\text{C}$. В области рабочих температур при давлении $10\text{--}27 \text{ МПа}$ и объемной скорости $0,3\text{--}0,5 \text{ ч}^{-1}$ выход циклогексана составляет примерно 99%.

Катализатор паровой (пароуглекислотной) конверсии углеводородных газов (ГИАП-16)

Катализатор состоит из оксидов никеля, алюминия, кальция, бария и др. [155]. Конверсию производят под давлением до 5 МПа. В данной контактной массе отсутствуют соединения кремния, что выгодно отличает ее от катализатора ГИАП-5, поскольку в условиях конверсии кремнийсодержащие соединения выделяются из катализатора и оседают в трубопроводах, ухудшая их работу и вызывая аварийное состояние производства. ГИАП-16 более тугоплавкий, чем ГИАП-5, что дает возможность использовать его в более высокотемпературных процессах. Выпускают катализаторы марки А, где используют в качестве сырья оксид алюминия, и марки Б — на основе $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Разработана технология ГИАП-16 в виде цилиндрических колец серого или светло-серого цвета со следующими характеристиками:

Размер колец, мм	15×6
Состав, % (масс.)	
NiO	23—26
Al ₂ O ₃	44—52
MgO	13—17
BaO	0,6—1,2
CaO	6—13
Плотность, г/см ³	1
Суммарная пористость, %	15—40
Удельная поверхность, м ² /г	40

При конверсии с водяным паром углеводородного сырья, полностью очищенного от сернистых соединений, содержащего не менее 90% (об.) CH₄, при объемном отношении пар : газ = 2,0 ÷ 2,2 : 1 и объемной скорости около 4000 ч⁻¹ остаточное содержание метана в сухом конвертированном газе не превышает 40% при 500 °С и 4% при 700 °С.

Схема производства сводится к следующим операциям. В горячем паровом конденсате при $t \approx 70$ –90 °С в течение 30 мин растворяют нитрат никеля и оксид бария. В шнековом смесителе ведут 15–20 мин сухое перемешивание дозированных количеств гидрокарбоната никеля, прокаленного оксида магния и гидроксида либо оксида алюминия. Далее в смеситель поступают растворы нитрата никеля и оксида бария, и совместное перемешивание компонентов продолжится еще 50–60 мин.

Избыточную влагу из пасты удаляют, включая паровой обогрев. Общее количество воды в массе должно быть таким, чтобы смесь приобрела консистенцию сметаны. Это соответствует влажности пасты в пределах 30–35%. Далее пасту сушат на ленточной сушилке 4–5 ч при 100–120 °С до остаточной влажности не более 5% и прокаливают при 380 °С до полного разложения солей (~12–15 ч). Смесь оксидов помещают в смеситель, где увлажняют паровым конденсатом, взятым в количестве 70% от массы порошка. Увлажненную шихту уплотняют на вальцах в пластины, которые дробят до размеров частиц около 1 мм и, наконец, прессуют в кольца.

Увлажненная шихта должна быть стабилизирована не позднее чем через 1,5 ч с момента внесения воды во избежание начала процесса «схватывания» алюмината кальция, что приводит к резкому ухудшению качества катализатора. Спрессованные гранулы проявляют не менее 2–3 суток на воздухе, при этом идет частичная гидратация алюмината кальция за счет влаги, внесенной на стадии смешения. Заключительными операциями являются гидротермальная обработка таблеток при 90 °С, сушка их на воздухе в течение 8–12 ч, далее 4–5 ч при 100–120 °С и прокатка при 380 °С на протяжении 5 ч. Скорость подъема температуры не должна

превышать 50°C в 1 ч. Общее время термообработки с учетом подъема температуры составляет 15—16 ч. Полученный катализатор отсеивают от мелочи и пыли.

ПЛАВЛЕННЫЕ И СКЕЛЕТНЫЕ КОНТАКТНЫЕ МАССЫ

Обе группы катализаторов получают сплавлением исходных составляющих при высоких температурах.

Общие сведения о плавленных катализаторах

Отдельные представители плавленных катализаторов, такие, как катализаторы синтеза и окисления аммиака, получили широкое распространение, другие, например металлокерамические контакты, только начинают находить применение. В целом, однако, их меньше используют в промышленности, чем осажденные, смешанные контактные массы и катализаторы на носителях [3]. Выпускают два типа плавленных катализаторов: металлические и оксидные [172—174]. Технология приготовления их сравнительно проста и сводится обычно к следующим операциям: приготовление шихты нужного состава, расплавление компонентов, формование либо охлаждение сплава и дробление массы до требуемых размеров.

Плавление — процесс перехода кристаллического твердого тела в жидкость (фазовый переход первого рода) [175—177]. Гуляев [178] определяет плавление как частичную аморфизацию тела, связанную с нарушением «дальнего порядка» при сохранении «ближнего порядка» в его структуре. Плавление совершается при постоянной температуре, называемой температурой плавления $t_{пл}$, величина которой определяется природой тела и зависит от внешнего давления.

Для приведения тела в жидкое состояние необходимо затратить энергию на преодоление сил, действующих между элементами его решетки: плавление наступает тогда, когда средняя энергия колебаний элементов решетки достаточно велика для известного нарушения связи между ними. По Линдеманну [179], линейная амплитуда колебаний атомов тела $a_{пл}$, при которой они отрываются от кристаллической решетки в процессе плавления, составляет определенную долю среднего межатомного расстояния d_a

$$a_{пл} = d_a/m \quad (\text{III. 56})$$

где $1/m$ — доля среднего межатомного расстояния, зависящая от структуры тела и определяемая экспериментально.

Зависимость температуры T плавления от давления P определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_0(v_{ж} - v_{тв})}{q_{пл}} \quad (\text{III. 57})$$

где T_0 — температура плавления при нормальном атмосферном давлении; $v_{ж}$ и $v_{тв}$ — удельные объемы жидкости и твердого тела соответственно; $q_{пл}$ — теплота плавления.

Из этого уравнения следует, что если $v_{ж} > v_{тв}$, то с ростом давления температура плавления повышается, а при $v_{ж} < v_{тв}$ — понижается. Для большинства твердых тел удельный объем при плавлении увеличивается, тогда как уменьшение объема ($v_{ж} < v_{тв}$) свойственно лишь некоторым твердым телам: висмуту, сурьме, галлию и некоторым сплавам [176].

Теплоемкость одних и тех же веществ в жидком и твердом состояниях практически одинакова. Это указывает на то, что характер теплового движения частиц при плавлении существенно не изменяется, движение сводится к колебаниям частиц около некоторых положений равновесия [180]. Теплота плавления зависит от состава, строения, формы и взаимного расположения структурных

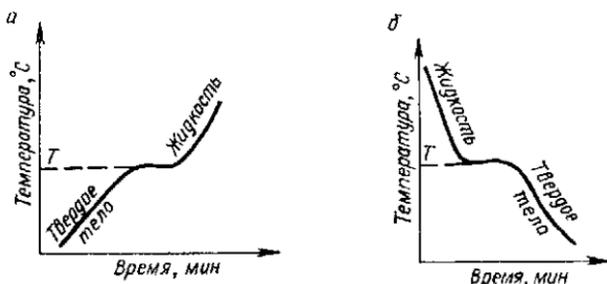


Рис. 71. Кривые нагревания (а) и охлаждения (б) чистого металла.

единиц в кристалле. Температура плавления кристаллического тела зависит от энергии его решетки, определяемой ее основными параметрами [181].

Молекулярно-кинетическая теория плавления [176] исходит из положения, что уменьшение степени порядка в расположении частиц твердого тела начинается задолго до плавления в связи с увеличением тепловой подвижности частиц при росте температуры. При этом возрастает число точечных дефектов структуры, что способствует разрушению кристаллической решетки. С дальнейшим повышением температуры, в непосредственной близости от $t_{пл}$, кристаллографически правильное расположение частиц теряет устойчивость, причем решающая роль в разрушении «дальнего порядка» переходит к появляющимся более или менее значительным флуктуациям плотности, в которых участвует значительное число атомов.

Наличие чужеродных атомов в решетке основного вещества (примеси, твердые растворы замещения или внедрения) всегда приводит к локальному ослаблению межатомных связей в этом веществе и способствует образованию значительных флуктуаций плотности при более низких температурах. Этим объясняется, что температура плавления вещества всегда понижается при наличии в нем примесей независимо от того, являются ли они более или менее тугоплавкими, чем основное вещество [176].

На рис. 71 представлены кривые нагревания и охлаждения чистого металла. При температуре T на кривых возникает

горизонтальный участок, свидетельствующий об «остановке» температуры. Температура, которая указывает на какое-нибудь превращение, совершаемое в системе, называется критической точкой [182].

На рис. 72 представлена диаграмма плавления (или кристаллизации) для компонентов А и В, которые взаимно нерастворимы в твердом состоянии [31]. Точки *a* и *b* соответствуют температурам плавления чистых веществ А и В, т. е. однокомпонентным и двухфазным системам, для которых при постоянном давлении на равновесие влияет только один внешний параметр — температура. Система безвариантна: нельзя изменить температуру, не изменяя числа фаз.

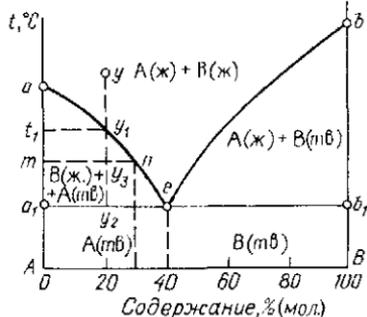


Рис. 72. Диаграмма фазового состояния для двух взаимно нерастворимых компонентов при $P = \text{const}$.

Линии соответствуют: *aeб* — появлению и исчезновению твердой фазы; *ae* — началу кристаллизации (или концу плавления) вещества А; *eb* — началу кристаллизации (или концу плавления) вещества В; *a₁b₁* — полному затвердению системы или плавлению эвтектической смеси кристаллов А и В.

В однофазном жидком растворе веществ А и В можно изменять и температуру, и концентрацию компонентов, не вызывая появления новой фазы. При плавлении многокомпонентной смеси возможно взаимодействие ее составляющих. Различают два типа превращений твердых веществ: 1) протекающие без изменения химического состава фаз; 2) сопровождающиеся появлением фаз с измененным химическим составом.

Катализаторы, полученные сплавлением компонентов, отличаются высокой прочностью, хорошей теплопроводностью, но имеют сравнительно малую удельную поверхность.

Металлические катализаторы выпускают в виде сеток, спиралей, стружки, мелких кристаллов, сфер, полученных при разбрызгивании или распылении расплава в охлаждающую жидкость. Так, платиновые контакты окисления аммиака применяют в виде проволоочной сетки [183—185], а никелевые катализаторы гидрирования жиров используют иногда в виде стружки [175]. Был применен серебряный катализатор окисления метанола до формальдегида в виде сеток и мелких зерен (кристаллов). Металлическую проволоку получают на протяжных машинах, стружку — на фрезерных станках. Условия проведения процесса плавления в значительной степени определяют качество получаемых контактов. Технология производства металлических плавящихся контактов сводится к со-

ставлению сплава нужного состава. Для увеличения удельной поверхности сплав подвергают дополнительной обработке. Плавильный никелевый катализатор гидрирования можно активировать либо анодным окислением, либо окислением гипохлоридами [3]. Платиновые сетки в условиях окисления NH_3 активируются самопроизвольно, так как в результате катализа поверхность проволоки разрушается и площадь ее увеличивается в течение первых двух-трех дней работы в десятки раз. Одновременно катализатор теряет механическую прочность.

Платиновый сетчатый катализатор окисления аммиака

Сплавы платины с некоторыми металлами платиновой группы (Pd, Rh) являются непревзойденными катализаторами для избирательного окисления аммиака в оксид азота [183, 184]. Их используют в виде сеток разных размеров, благодаря чему создается большая поверхность катализатора в конвекторе при относительно малом расходе платины. Обычно применяют сетки с диаметром проволоки 0,045—0,09 мм.

Площадь сетки, не занятая проволокой, составляет примерно 50—60% общей площади. При изготовлении сеток из проволоки другого диаметра число сплетений изменяют таким образом, чтобы свободная площадь сетки оставалась в указанных пределах [184].

Платиновые катализаторы имеют сравнительно большую рабочую поверхность, которая складывается из поверхности всех нитей сетки, приходящихся на единицу площади массы сетки катализатора. Так, при диаметре платиновой проволоки, равном 0,09 мм, и числе сплетений (отверстий) в 1 см^2 исходная поверхность составляет $2 \cdot 3,14 \cdot 0,009 \sqrt{1024} = 1,809 \text{ см}^2$ для 1 см^2 сетки. В процессе работы катализатора в контактном аппарате фактическая поверхность проволоки возрастает в десятки раз, однако все расчеты ведут на исходную поверхность. В табл. 7 дана характеристика некоторых катализаторных сеток, используемых в промышленности [184].

Таблица 7

Характеристика катализаторных сеток

Диаметр проволоки, мм	Число сплетений на 1 см^2 сетки	Масса 1 м^2 сетки, г	Поверхность нитей на 1 м^2 сетки, м^2	Свободная площадь, %	Свободный объем, %
0,05	3600	505	1,884	49,0	72,9
0,06	1024	389	1,206	65,3	69,8
0,07	1024	529	1,407	60,2	64,8
0,09	1024	876	1,810	50,7	54,8

Платина, предназначенная для изготовления катализатора, не должна содержать железо, так как в присутствии даже 0,2% Fe значительно снижается выход оксида азота. Чистая платина при

высоких температурах быстро разрушается, и ее мельчайшие частички уносятся с потоком газа. При добавлении родия катализатор становится более устойчивым в условиях эксплуатации при повышенной температуре [184]. Введение в сплав палладия приводит к небольшому снижению механической прочности катализатора, однако его активность проявляется при несколько пониженных температурах.

В СССР наибольшее распространение получили катализаторные сетки следующего состава, % (масса): Pt — 92,5; Pd — 4; Rh — 3,5 (для работы при атмосферном давлении); Pt — 92,5; Rh — 7,5 (для работы при повышенном давлении). Эти сетки обладают высокой активностью, избирательностью, имеют хорошую механическую прочность и в короткий срок легко поддаются регенерации. Платиновые катализаторы чувствительны к некоторым примесям, содержащимся в исходном газе. Так, наличие в газе 0,00002% PH_3 снижает степень конверсии до 80%. Менее сильными ядами являются H_2S , пары ацетилена, смазочных масел, оксиды железа и другие вещества. Регенерируют сетки, обрабатывая их 10—15% раствором HCl при 60—70 °С в течение 2 ч. Затем сетки тщательно промывают дистиллированной водой, сушат и прокалывают в пламени водорода [183]. В процессе работы изменяется физическая структура сеток и уменьшается механическая прочность сплава, что увеличивает потери металла и сокращает срок службы катализатора.

Железные катализаторы синтеза аммиака

Катализаторами, применяющимися в промышленности для синтеза NH_3 , обычно служат восстановленные оксиды железа. Наибольшее распространение в настоящее время получили катализаторы с тремя (Al_2O_3 , CaO , K_2O), четырьмя (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , K_2O) и пятью (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , K_2O) промоторами. Все они близки по активности, а устойчивость их по мере усложнения промотирующих добавок несколько возрастает, следовательно, растет и срок службы. Содержание промотирующих и примесных компонентов лимитируют. Так, содержание Al_2O_3 рекомендуется в пределах 3—4%. При содержании 2% Al_2O_3 резко уменьшается устойчивость катализатора, а при 6% Al_2O_3 снижается активность. Оптимальное содержание K_2O составляет 0,7—1,7% [183, 186, 187]. Собственно катализатором служит пористое железо, полученное восстановлением Fe_3O_4 при 300—400 °С. Оно имеет кристаллическую (кубическую) структуру, присущую магнетиту, но без кислородных атомов; атомы Fe в нем энергетически неуравновешены. Создаваемое такими атомами энергетическое поле и определяет активность катализатора. Однако при температурах синтеза NH_3 происходит рост кристаллов Fe, вследствие чего уменьшается количество неуравновешенных атомов и поверхность катализатора.

Действие Al_2O_3 в качестве активатора заключается в следующем. Ввиду того, что Al_2O_3 — трудноослаиваемое соединение, оно отделяет кристаллы Fe друг от друга тонкой пленкой и

тем самым препятствует их срастанию и уменьшению числа активных центров катализатора. Al_2O_3 имеет такую же кристаллическую структуру, как и Fe_3O_4 , но поскольку он не восстанавливается до металла, то не принимает участия в росте кристаллов. Вместе с тем Al_2O_3 обладает и нежелательным свойством — способен удерживать на своих поверхностных кислотных центрах аммиак, что снижает эффективность катализатора. Для устранения отрицательного действия Al_2O_3 к катализатору добавляют K_2O , который нейтрализует кислотные центры, снижает работу выхода электрона железа и повышает удельную каталитическую активность. Количество вводимого K_2O должно быть пропорционально содержанию Al_2O_3 . Нужно учитывать, что ввиду сильного минерализующего действия добавка K_2O значительно снижает удельную поверхность катализатора. Введение SiO_2 понижает активность катализатора; при одновременном же добавлении SiO_2 и CaO (MgO) активность немого возрастает [188—190].

Катализатор СА-1. Восстановленный катализатор имеет следующие характеристики [183, 187, 191]:

Состав, % (масс.)	
Fe_2O_3	64—54
FeO	29—36
K_2O	0,7—1
Al_2O_3	3—4
CaO	2—3
MgO	До 0,7
SiO_2	До 0,7
Размер зерен, мм:	
гранулированных	3—5
дробленых	7—10 и 10—15
Истинная плотность, $г/см^3$	4,8
Пористость, %	10—30
Преобладающий радиус пор, $нм$	11—13
Удельная поверхность, $м^2/г$	10—15

Стадии производства: плавление железа с последующим введением промоторов; охлаждение расплава; дробление и рассев контактной массы; восстановление азотно-водородной смесью. Для приготовления катализатора используют специальное технически чистое малоуглеродистое железо, содержащее в несколько раз меньше примесей, чем малоуглеродистые марки стали.

Плавку ведут в индукционной печи 4 (рис. 73), в тигель которой загружают около 150 кг сырья. Мощность печи составляет примерно 100 кВт при номинальном токе генератора 150 А. Плавление железа длится 1,5 ч при $1600^\circ C$. В процессе плавки в печь вводят промоторы — Al_2O_3 и SiO_2 . Образующийся шлак вручную удаляют с поверхности металла. Расплав по желобу выливают в окислительный тигель 7, представляющий собой цилиндрический аппарат ($\varnothing = 1600$ мм; $H = 600$ мм) с водяной рубашкой. Тигель футерован магнетитовым кирпичом. Вверху аппарата имеется конической формы водоохлаждаемый колпак с люком для загрузки промоторов. Окисление происходит при $1600—2000^\circ C$ в течение

получается, к поверхности расплавленного металла непрерывно поступает кислород под давлением 0,04–0,08 МПа. При окислении расплава в него вводят CaO в виде мела или строительной извести и K_2CO_3 (99%-ный). Плав катализатора по желобу выливают в противень 8, охлаждаемый оборотной водой. Дно противня предварительно засыпают равномерным слоем катализаторной мелочи толщиной в 3–5 см. Охлажденный катализатор через бункер 9 и ручной питатель 5 поступает в комбинированную дробилку 6, составленную из щековой и валковой дробилок. Полученные зерна неправильной формы элеватором 3 подают в обкаточный барабан 2

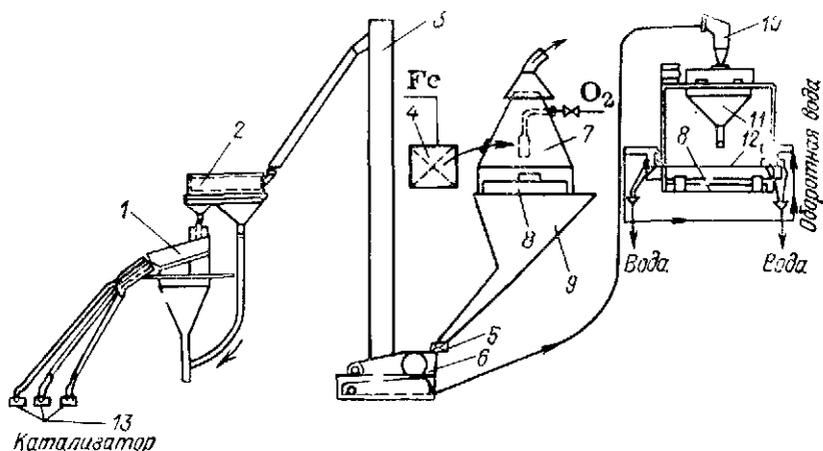


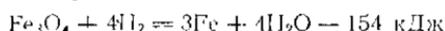
Рис. 73. Схема производства катализатора синтеза аммиака СА-1:

1—гирационное сито; 2—обкаточный барабан; 3—элеватор; 4—индукционная печь; 5—ручной питатель; 6—комбинированная дробилка; 7—окислительный тигель; 8—охлаждающий противень; 9—бункер; 10—циклон; 11—бункер; 12—электродуговая печь; 13—тара для готового катализатора.

с целью частичной обкатки и отсева катализаторной мелочи (фракция 4 мм). Фракционный рассев катализатора производят на гирационном сите 1. Крупные частицы (более 15 мм) с гирационного сита по соответствующей течке поступают на валковую дробилку для повторного дробления. Частицы менее 5 мм используют для насыпки в окислительный тигель, а также переплавляют в электродуговой печи 12. Пыль и мелочь катализатора из бункера обкаточного барабана 2, гирационного сита 1 пневмотранспортом подают в циклон 10, далее самотеком — в бункер 11 и по течкам — в электродуговую печь 12, электроды которой охлаждают оборотной водой. Электроплавку ведут 3 ч при 1600–1800 °С. Для получения заданного количества FeO в катализаторе в печь добавляют обрезки железа [185]. Полученный плав охлаждают на противне 8, откуда он поступает на дробление и сортировку.

Гранулированный катализатор получают при протекании расплавленной массы через отверстие в желобе; капли расплава, попадая в охлаждающую жидкость, приобретают форму сфероидов.

Основу невосстановленного катализатора синтеза аммиака составляет магнетит (около 90%) с некоторым избытком FeO. Активность катализатора, его структура и состав поверхности в значительной степени определяются условиями восстановления:



Восстановление производят обычно азотно-водородной смесью в колонне синтеза или в специальном аппарате. При постепенном нагревании процесс начинается с медленного индукционного периода, сопровождающегося образованием зародышей новой фазы. Автокаталитический период начинается с 415—425 °С и заканчивается при 450—460 °С. Он характеризуется появлением новой фазы (α -Fe) и выделением большого количества паров воды. В последнем периоде (довосстановление катализатора) идет восстановление оставшейся незначительной части оксидов железа и удаление хемосорбированной и конституционной воды из промоторов. При 500—520 °С восстановление катализатора заканчивается.

Катализатор используют для синтеза аммиака под давлением 30 МПа, при 450—550 °С, объемной скорости 10 000—30 000 ч⁻¹. Степень превращения азотно-водородной смеси в этих условиях составляет 10—16%. Срок службы в колонне предкатализа — 4—8 месяцев, в колонне синтеза — 2—4 года. Катализатор не регенерируют.

Плавленый оксид ванадия (V)

Плавленый оксид ванадия (V) является одним из лучших катализаторов окисления нафталина во фталевый ангидрид [2, 192—194]. Катализатор производят в виде гранул неправильной формы желтого цвета со следующими характеристиками:

Состав, % (масс.)	
V ₂ O ₅ , не менее	9,9
оксиды железа + Al ₂ O ₃ , не более	0,6
щелочные металлы (в пересчете на M ₂ O), не более	0,2
Плотность, г/см ³	
кажущаяся	2,88
истинная	3,55
Пористость, %	Примерно 8
Удельная поверхность, м ² /г	» 0,6
Средний радиус, нм	» 420

Производство катализатора осуществляют по следующей схеме. Оксид ванадия (V) в виде порошка или кусков контакта, уже бывших в работе, расплавляют в графитовых тиглях в электропечах при 690 °С. Расплав выливают на стальные противни (20 × 10 × 2 см) слоем около 3 мм. Образовавшиеся при застывании расплава пластины дробят и рассеивают в валковой дробилке с классификатором. В промышленности используют гранулы размером 8—10 мм (крупная фракция) и 5—8 мм (мелкая фракция). Преимуществом плавленого V₂O₅ по сравнению с другими известными катализаторами окисления нафталина является его высокая

производительность; недостатком — относительно низкий выход фталевого ангидрида — примерно 72—73% (на 10—15% ниже выхода на промотированных ванадиевых катализаторах).

Скелетные катализаторы

Скелетные катализаторы используют в процессах гидрирования сахаров, жиров, фурфурола, многоядерных хинонов и т. д. Кроме того, они являются составной частью электродов низкотемпературных топливных элементов, предназначенных для преобразования химической энергии в электрическую [68, 192, 193]. Материалами для получения скелетных контактов служат двух- или многокомпонентные сплавы каталитически активных металлов с такими веществами, которые можно частично или полностью удалить при обработке растворами сильных электролитов, отгонке в вакууме или других операциях, основанных на различии их физико-химических свойств [195, 196]. По мере удаления из сплава растворимых компонентов происходит перегруппировка атомов остающегося металла в свойственную ему кристаллическую решетку. Так, при выщелачивании Al из Ni—Al-сплава атомы никеля перестраиваются в кубическую гранцентрированную решетку. После удаления из сплава растворимого (например, в щелочи) компонента получается почти чистый активный металл в виде мельчайшего порошка [197]. К каталитически активным относятся переходные металлы; к неактивным — сера, фосфор, алюминий, кремний, магний, цинк и ряд других веществ.

Наиболее распространены катализаторы из сплавов никеля с алюминием. Они отличаются высокой активностью, простотой приготовления, хорошей теплопроводностью и высокой механической прочностью. Эти катализаторы пирофорны, поэтому их хранят, транспортируют и работают с ними под слоем жидкости (вода, спирт, метилциклогексан и другие) [198, 199].

В промышленности используют два типа скелетных никелевых катализаторов — катализатор Бага [200] и никель Ренея [201]. Оба получают из сплава Ni с Al, однако, если никель Ренея представляет собой мелкодисперсный порошок, состоящий из чистого никеля, то катализатор Бага — кусочки никель-алюминиевого сплава (65—75% Ni и 35—25% Al).

Исходные сплавы получают чаще всего пирометаллургическими способами — сплавлением компонентов или алюмотермией. В последнее время используют методы порошкообразной металлургии — спекание предварительно спрессованных смесей никелевых и алюминиевых порошков в восстановительной или инертной атмосфере при 660—700 °С. Реакции между двумя твердыми телами с образованием новой твердой фазы включают процесс диффузии, поскольку реагирующие вещества разделяются образующимся продуктом реакции [180]. Реагирующие вещества сохраняют постоянную активность с обеих сторон реакционной поверхности раздела фаз, в связи с чем скорость переноса материала определяется скоростью

парастанья толщины диффузионного слоя продукта и выражается формулой

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{BD}{\delta} \quad (\text{III. 58})$$

где δ — толщина диффузионного слоя продукта; τ — время; D — коэффициент диффузии; B — постоянная.

Из различных типов печей, пригодных для получения сплава, лучшими являются высокочастотные печи с автоматическим перемешиванием компонентов, позволяющие получать катализатор высокого качества [195].

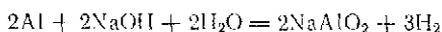
Для получения активных катализаторов большое значение имеют способ приготовления и состав сплава. При изготовлении никелевого катализатора наиболее приемлемы сплавы, содержащие от 40 до 60% (масс.) активного металла. Повышение содержания никеля более 60% затрудняет разложение сплава щелочью.

Начальные стадии производства для катализатора Бага и никеля Ренея одинаковы; расплавляют Al примерно при 660°C, повышают температуру до 900—1200°C и выдерживают расплав при этой температуре некоторое время, необходимое для удаления из металла газов и солей. Далее в расплав вносят никель, при этом температура поднимается до 1900°C за счет теплоты образования сплава. В процессе сплавления металлов наблюдается смещение их внешних электронных уровней, с чем связывают промотирующий эффект вводимой добавки (Al). Особое внимание должно быть обращено на правильный выбор условий охлаждения сплава. При медленном остывании образуется мелкокристаллическая структура, что способствует получению (после удаления Al) каталитически активного металла в высокодисперсном состоянии. Быстрое же охлаждение благоприятствует образованию крупнокристаллической структуры сплава.

Полученный сплав состоит из Ni_3Al , NiAl , Ni_2Al_3 , NiAl_3 [202, 203]. Считают, что наиболее активные катализаторы дают соединения NiAl_3 и Ni_2Al_3 [204]. Формирование катализатора из Ni_2Al_3 идет через так называемую «скелетную» стадию. Часть скелета распадается с образованием мелких частиц никеля. Катализатор же из NiAl_3 формируется по растворно-осадительному механизму. В этом случае вместо бидисперсного конгломерата из Ni и недоразрушенного Ni_2Al_3 получается широкий набор частиц различных диаметров. Охлажденный катализатор подвергают дроблению. При равных соотношениях Ni и Al сплав хрупок и легко измельчается. С повышением содержания Ni он становится более прочным и дробится с трудом. Для катализатора Бага сплав дробят на куски размером 3—5 мм, для никеля Ренея — до мелкой крошки.

Никель Ренея в промышленных условиях получают в открытых аппаратах, снабженных мешалкой и паровой рубашкой [3, 205]. В аппарат заливают 20—30% раствор NaOH в количестве, превышающем теоретически требуемое для растворения алюминия, постепенно вносят измельченный сплав, включают мешалку и ведут

процесс выщелачивания при 120 °С, поддерживая постоянным объем реагентов. Повышение температуры выщелачивания до 160 °С приводит к увеличению степени дисперсности никеля Ренея. С ростом температуры выщелачивания удельная поверхность катализаторов из NiAl₃ монотонно понижается, а из Ni₂Al₃, наоборот, увеличивается, достигая максимального значения при 100 °С [206]. О количестве выщелоченного алюминия судят по объему выделившегося водорода [205]:



Пересчет на сухой газ при нормальных условиях проводят по формуле

$$v_0 = \frac{v_t \cdot 273 (P - P_{\text{H}_2\text{O}})}{760 (273 + t)} \quad (\text{III. 59})$$

где v_0 и v_t — объемы сухого водорода, приведенные к нормальным условиям и условиям опыта соответственно; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление паров воды при температуре t .

Количество выщелоченного алюминия определяют по формуле:

$$G = 0,288v_t \frac{P - P_{\text{H}_2\text{O}}}{273 + t} \quad (\text{III. 60})$$

Если исходный сплав содержит $C\%$ алюминия, то степень выщелачивания $x(\%)$ равна

$$x = \frac{28,8v_t (P - P_{\text{H}_2\text{O}})}{CG_{\text{сп}} (273 + t)} \quad (\text{III. 61})$$

где $G_{\text{сп}}$ — количество сплава, взятое на выщелачивание.

Активность скелетных катализаторов связана с наличием в них водорода в физически адсорбированном и растворенном состояниях [207]. Содержание водорода зависит от температуры выщелачивания [205]:

Температура выщелачивания, °С	50	80	100
Количество H ₂ , см ³ на 1 г катализатора	470	160–170	140

Активность, селективность и устойчивость катализаторов зависят от состояния адсорбированного ими водорода. Важную роль при этом играет выбор метода сушки легкоокисляющихся катализаторов, в частности, скелетного никеля. Рекомендуется тщательная отмывка катализаторов от воды метанолом или другими спиртами алифатического ряда. Наилучшей является сушка катализаторов от воды при низких давлениях и температурах.

После прекращения выщелачивания большую часть раствора сливают, осадок отмывают от щелочи и в виде водной суспензии переводят в специальную емкость. В последнюю добавляют минеральное масло и полностью удаляют воду нагреванием в вакууме. Готовый катализатор хранят и транспортируют в виде масляной суспензии. Регенерацию никеля Ренея не производят, срок службы

этого катализатора невелик; он быстро отравляется сернистыми, кислородными и азотистыми соединениями. Катализатор Бага можно регенерировать дополнительным выщелачиванием Al. На скелетных никелевых контактах процессы идут примерно при 100—120°C и давлении от 2 до 8 МПа в жидкой фазе. Широкие возможности для оптимизации характеристик катализатора Бага, никеля Ренея дает расширение ассортимента неблагородных компонентов исходных сплавов.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ГЛИН, ЦЕОЛИТОВ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Природные катализаторы и их активация

В качестве природных катализаторов для ряда процессов (крекинг, этерификация, полимеризация, производство серы из сернистых газов и другие) могут быть использованы боксит, кизельгур, железная руда, различные глины [208—210]. Природные катализаторы дешевы, технология их производства сравнительно проста. Она включает операции размола, формовки гранул, их активацию [211—213]. Применяют различные способы формовки (экструзию, таблетирование, грануляцию на тарельчатом грануляторе), пригодные для получения гранул из порошкообразных материалов, увлажненных связующими. Активация исходного сырья заключается в удалении из него кислых или щелочных включений длительной обработкой раствором щелочи или кислоты при повышенных температурах. При активации, как правило, увеличивается поверхность контактной массы.

Наибольшее применение в промышленном катализе нашли природные глины: монтмориллонит, каолинит, бейделлит, бентониты и др. Они представляют собой смеси различных алюмосиликатов и продуктов их изоморфных замещений, а также содержат песок, известняк, оксиды железа, слюду, полевые шпаты и другие примеси. Некоторые природные алюмосиликаты, например каолин, обладают сравнительно высокой каталитической активностью в реакциях кислотного-основного катализа уже в естественном виде, после сушки и прокалывания. Большинство других требует более глубокой предварительной обработки кислотой при соответствующих оптимальных условиях (температура, концентрация кислоты, продолжительность обработки). В активированных глинах возрастает содержание SiO_2 , а количество Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 уменьшается. Часто для уменьшения потерь алюминия в глинах к активирующему раствору добавляют соль алюминия [18, 214]. При лимитической обработке повышается кислотность глины, происходит образование дополнительных пор, увеличивается общая пористость и удельная поверхность.

Более ускоренная инактивация при эксплуатации природных глин, по сравнению с синтетическими алюмосиликатами, объясняется наличием в первых неудаленных щелочных включений.

которые при температурах реакции вылавливаются на поверхность и отравляют ее. Инактивация слабее в реакциях, протекающих при сравнительно низких температурах (например, полимеризация, алкилирование и другие).

Природный активированный катализатор из бентонитовых глин Асканского месторождения Грузинской ССР. Глина содержит, % (масс.):

SiO ₂	64,8	MgO	5,3
Al ₂ O ₃	24,7	SO ₃	0,2
CaO	2,4	Na ₂ O	0,5
Fe ₂ O ₃	2,7		

Процесс производства катализатора включает следующие основные операции: подготовку глины к активации, активацию ее

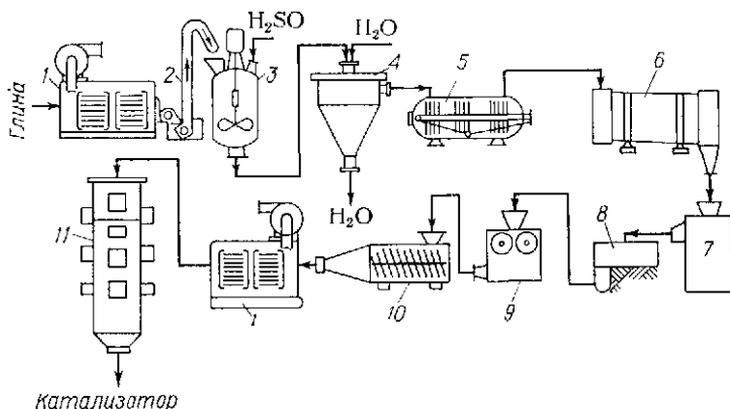


Рис. 74. Схема производства катализатора из бентонитовых глин:

1—камерные сушилки; 2—ковшевой элеватор; 3—реактор с мешалкой; 4—емкость для промывки; 5—фильтр-пресс; 6—барабанная сушилка; 7—мельница; 8—бегуны; 9—вальцовая машина; 10—гранулятор; 11—шахтная печь.

серной кислотой, промывку активированной глины, фильтрование и пластическую обработку катализаторной массы, гранулирование, сушку и прокалку [215]. Сырую глину подсушивают до содержания влаги 10—15% в камерных сушилках 1 (рис. 74) и подают ковшевым элеватором 2 в реактор 3 на активацию. Активацию осуществляют 13%-ной H₂SO₄, которую предварительно закачивают в реактор 3 в количестве 60% моногидрата от массы абсолютно сухого вещества активируемой глины. Температура активации составляет 100—102°C, время — 6 ч. Глина и кислота непрерывно перемешиваются пропеллерной мешалкой. Температуру поддерживают острым паром, подаваемым в реактор.

После активации глину промывают водой методом декантации в емкости 4. Время отстаивания — 12—16 ч. Требуется 5—6 декантационных циклов. Содержание SO₄²⁻ в отходящих промывных во-

дах при многократной промывке свежими порциями воды вычисляют по формуле

$$C_k = \frac{C_n}{(1 + N)^n} \quad (\text{III. 62})$$

где C_n и C_k — начальная и конечная концентрации SO_4^{2-} в пульпе, г/л; N — отношение объема промывочной воды на одну декантацию к объему пульпы; n — число декантаций.

Промытую пульпу отфильтровывают на фильтр-прессе 5 и с содержанием влаги 55—58% направляют на блок сухих операций.

Гранулирование катализаторной массы в таблетки возможно при влажности ее 47—49%. Для этой цели $1/4$ часть массы, снятой с фильтр-пресса, подсушивают в сушильном барабане 6, истирают в мельнице 7 и смешивают в бегунах 8 с оставшейся влажной частью. Для обеспечения однородности и пластичности смесь глины и порошка растирают в бегунах в течение 20 мин, после чего дополнительно пластифицируют на вальковой машине 9. Далее массу формуют на грануляторе 10, вмазывая ее в перфорированный барабан и выталкивая полученные гранулы сжатым воздухом. Таблетки подсушивают в камерных сушилках 1 до содержания влаги 10—14% и прокаливают 20—22 ч в шахтной печи 11 при 630—650 °С в среде дымовых газов, полученных от сжигания крекинг-газа. Остаточная влажность катализатора — 0,06—0,8%.

Катализатор используют для крекинга тяжелого сырья. Его химический состав, % (масс.):

Al_2O_3	18,5	MgO	2,6
SiO_2	74,6	SO_3^{2-}	0,5
Fe_2O_3	21	Na_2O	0,4
CaO	11		

насыпная плотность — 0,763 г/см³; выход [% (масс.)]: дистиллята — 80,4; бензина — 28,7; газа — 13,1; кокса — 5,9.

На основе рассмотренной технологии предложен метод получения частиц катализатора микросферической формы [216]. Для этой цели часть активированной глины после промывки и отжима на фильтр-прессе высушивают и в виде сухого порошка смешивают с оставшейся влажной частью таким образом, чтобы полученная масса имела влажность примерно 42%.

Масса уплотняется перетиркой на вальцовой машине, разводится водой до образования жидкой пульпы, содержащей около 70% влаги, и направляется в верхнюю часть распылительной сушилки. Туда же поступают дымовые газы, имеющие температуру 400—500 °С.

Сушильная камера имеет диаметр 80 см и высоту — 12 м. Поток распыленной пульпы вместе с потоком дымовых газов движется в колонне в направлении сверху вниз. Скорость движения — примерно 0,2 м/с. Полученные гранулы отсеивают от пыли.

Цеолитные катализаторы

Цеолитные катализаторы в различных поливалентных катионных (или декагидрированных) формах используют для проведения реакций органического и неорганического цикла: крекинг, гидрокрекинг, изомеризация, алкилирование, гидрирование, дегидрирование, окисление и т. д. [217--219]. В некоторых случаях они проявляют высокую активность без добавок промоторов, а в других — при нанесении на них активных компонентов [220--222]. Цеолитные катализаторы термически стабильны, устойчивы по отношению к таким контактным ядам, как сернистые и азотсодержащие соединения, металлы, не вызывают коррозии аппаратуры. Развитая поверхность (до $800 \text{ м}^2/\text{г}$), способность к катионообмену и высокая механическая прочность цеолитов позволяют использовать их в качестве носителей каталитически активной массы.

Все природные и большинство синтетических цеолитов представляют собой кристаллические алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор, заполненных в обычных температурных условиях молекулами воды. При осторожном нагревании цеолиты выделяют водяной пар, при этом сами не разрушаются. Отсюда их название, состоящее из греческих слов «цео» и «лит» — «кпящие камни».

Скелет цеолитов имеет каркасную структуру с относительно большими сотообразными полостями, которые сообщаются окнами малых размеров, так что все полости связаны между собой. В 1 г цеолита имеется около $3 \cdot 10^{20}$ полостей.

Наибольшее значение в катализе имеют кристаллические алюмосиликатные цеолиты типа А, X, Y и другие, с прочным трехмерным скелетом [223]. Общую формулу цеолитов можно представить в виде $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где n — валентность металлического катиона M ; x — мольное соотношение $SiO_2 : Al_2O_3$; y — число молей воды. Величина x в значительной степени определяет структуру и свойства цеолитов. В цеолите типа А значение x близко к 2; в цеолитах типа X — изменяется от 2,2 до 3; в цеолитах типа Y — от 3,1 до 5,0; в синтетическом мордените достигает 10. Для каталитических процессов используют цеолиты с $x = 2,8 \div 6,0$ [223, 224]. При различных условиях синтеза цеолитных катализаторов (химический состав кристаллизующей массы, параметры кристаллизации, природа катиона) можно в широких пределах изменять значение x [225, 226]. Так, низкокремнистые катализаторы ($x = 1,9 \div 2,8$) синтезируют в сильнощелочной среде, а в качестве источника кремнезема используют силикат натрия. Для получения высококремнистых цеолитов применяют более реакционноспособные соли или гели кремниевой кислоты, а синтез проводят в менее щелочной среде [227].

При синтезе цеолиты получают обычно в Na^+ -форме. Эти катионы могут быть обменены на эквивалентные количества других с образованием различных ионообменных модификаций, имеющих

ранообразные каталитические свойства. Для каждого типа цеолита сечения пор и их входные отверстия (окна) имеют молекулярные размеры и являются строго постоянными [223, 228]. Это позволяет достичь высокой селективности катализатора. Так, с помощью цеолитов удается дегидрировать бутиловый спирт из его смеси с изобутанолом или гидрировать олефины из смеси их с изоолефинами [229]. Ниже приведена характеристика пористой структуры некоторых цеолитов

Цеолит	LiA	NaA	KA	CaA	NaX (NaY)	CaX (CaY)
Диаметр пористости, м	1,2	1,1—1,2	1,1	1,1	1,1—1,3	1,1—1,3
Размер окон, м	0,1	0,1	0,3	0,5	Примерно 0,9	Примерно 0,8

Синтетические цеолиты можно получить гидротермальным синтезом в виде кристаллов с размерами порядка микрона. Синтез

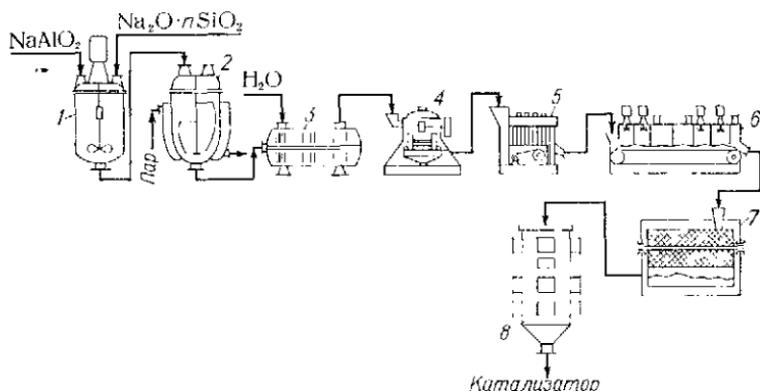


Рис. 75. Схема производства гранулированных цеолитов: 1—смеситель жидких фаз, 2—кристаллизатор, 3—фильтр-пресс, 4—бегуны, 5—таблеточная машина; 6—дилточная сушилка, 7—барabanное сито, 8—шахтная печь.

цеолитов в Na^+ -форме сводится к осаждению щелочного алюмокремнегеля с последующей его кристаллизацией [230—232].

Принципиальная схема приготовления гранулированных цеолитов [109] сводится к следующим операциям: приготовление рабочих растворов (кремнезема, алюмината Na , NaOH , KOH и др.), осаждение алюмосиликагидрогеля, кристаллизация гидрогелей в щелочной среде, промывка, формовка, термообработка.

В качестве сырья используют силикат-глыбу, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и NaOH . Гидроксид алюминия растворяют в кипящем растворе NaOH . Полученный алюминат натрия доводят до рабочей концентрации водой. Силикат-глыбу разваривают в автоклаве острым паром (см стр. 159), раствор жидкого стекла разбавляют водой для получения требуемой концентрации.

Смесь растворов силиката и алюмината натрия поступает в смеситель 1 (рис. 75), где при интенсивном перемешивании коагулирует с образованием рыхлого гелеобразного осадка алюмосиликагидрогеля. Гидрогель кристаллизуют в кристаллизаторе 2. При

получении цеолита типа А температура в кристаллизаторе составляет 80—90°C, а время — 6 ч; для цеолита типа Х требуются температура порядка 95—100°C и время — 12 ч. Кристаллизатор обогревают глухим или острым паром. Важнейшими факторами в процессе кристаллизации при получении Na-цеолита являются следующие: концентрация щелочи (NaOH или KOH) в реакционной среде, мольные отношения реагирующих компонентов и формула состава алюмосиликагидрогеля, которую принято выражать оксидами: $a\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [51]. Осадок отделяют от маточного раствора в фильтр-прессе 3, отмывают от избытка щелочи водой. Частицы осадка имеют размер от 1 до 15 мкм.

В бегунах 4 кристаллит замешивают с каолинитовой или бептонитовой глиной, взятой в количестве 15—20% от массы осадка. Время замеса колеблется в пределах 30—40 мин. Требуемая для грануляции консистенция пасты, получающейся в бегунах, должна соответствовать примерно 35%-ной влажности.

В таблеточной машине 5 получают гранулы требуемых размеров, сушат в ленточной сушилке 6 при 120—150°C. Мелочь и пыль, отсеянную от сухих гранул в барабанном вращающемся сите 7, направляют на повторный замес. Гранулы прокачивают во вращающейся или шахтной печи 8 при 575—650°C в течение 6—24 ч. В процессе прокаливания цеолит приобретает требуемую механическую прочность и термическую устойчивость. Введение связующего ухудшает кинетические характеристики цеолита, вследствие сокращения доли полезного объема пор. В связи с этим разработана технология цеолитов без связующего [234, 235], по которой кристаллы срачивают в агломераты; промежутки между последними образуют вторичную пористую структуру. Порошкообразный каолин и бикарбонат натрия поступают через дозаторы в бегуны 1 (рис. 76), где смешиваются с одновременным увлажнением в течение 30—40 мин до получения однородной массы [233].

Смесью из бегунов направляют на вальцы 2 для окончательного перестирания и далее в формовочную машину 3. Наилучшее гранулирование достигается при влажности массы 33—34%. Сырые гранулы высушивают на ленточной сушилке 4 до остаточной влажности 15—17%, прокачивают примерно при 600°C в течение 12—24 ч в шахтной печи 5 и отсеивают от крошки и пыли на барабанном сите 6.

Содержащиеся в исходном каолине минералы в результате термической аморфизации образуют алюмосиликат — метакаолин. Соотношение SiO_2 к Al_2O_3 в метакаолине соответствует соотношению этих компонентов в цеолитах типа А.

После смешения метакаолина с NaHCO_3 образуется алюмосиликат натрия, почти полностью переходящий при кристаллизации во вращающемся кристаллизаторе 7 в цеолит А. Вращение кристаллизатора улучшает обработку гранул и уменьшает опасность их слипания или срастания. Через кристаллизатор циркулирует горячий щелочной раствор алюмината натрия. Температура процесса кристаллизации 95—100°C. Далее гранулы промывают до значения

pH отходящей воды около 11,5, выгружают в бункер-сушилку 8, где избыток воды стекает через сетчатое внутреннее дно, а цеолит высушивают, продувая горячий воздух или дымовые газы.

Цеолит типа Y, используемый в качестве компонента катализатора крекинга, получают на основе мелкодисперсного кремнезема [236]. Последний осаждают из раствора силиката натрия раствором аммонийных солей [NH_4NO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]. Полученную суспензию кремнезема промывают пятикратным (в расчете на SiO_2) количеством воды, отжимают на вакуум-фильтре, смешивают со щелочным раствором алюмината натрия с целью получения реакционной массы с мольным отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,0$;

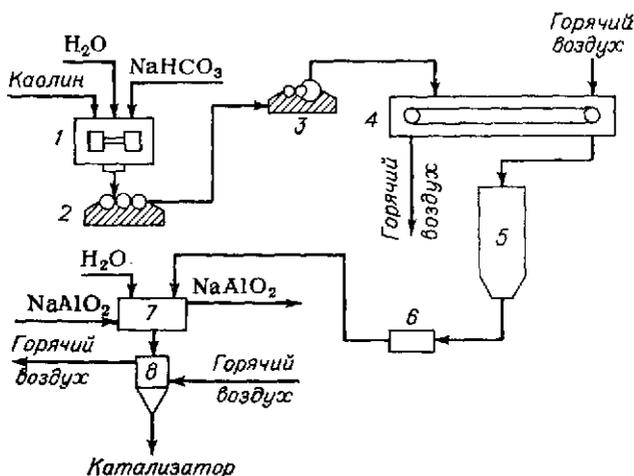


Рис. 76. Схема производства гранулированного цеолита, не содержащего связующего:

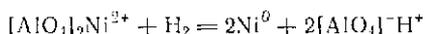
1—бегун; 2—вальцы; 3—формовочная машина; 4—ленточная сушилка; 5—шахтная печь; 6—сито; 7—вращающийся кристаллизатор; 8—бункер-сушилка.

$\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,4$. Приготовленный щелочной алюмокремнегель гомогенизируют и подвергают низкотемпературной ($95\text{—}100^\circ\text{C}$) гидротермальной кристаллизации. Кристаллы цеолита отделяют от маточного раствора, промывают от избытка щелочи до pH промывных вод, равного 10,5, и высушивают.

Для введения в полости или нанесения на поверхность кристаллов цеолитов каталитически активных компонентов используют методы ионного обмена, пропитки, соосаждения, адсорбции из газовой фазы, внесения соединений в процессе синтеза (кристаллизации) цеолитов, адсорбцию паров металлов и др. [237].

Поскольку поры цеолитов имеют молекулярные размеры, они вмещают ограниченное число молекул, зависящее от природы соединения и условий его введения, поэтому можно получать более дисперсное распределение активных компонентов.

Ионный обмен [223, 238, 239]. Обменом катионов Na^+ на ионы других элементов или H^+ можно ввести в цеолитную структуру металлы, например Ni и Pt. Никель-обменный цеолит (или цеолит, содержащий комплексные катионы) может быть восстановлен водородом примерно при 500°C до металлического никеля [239]. При этом наряду с атомами никеля образуются протоны, которые компенсируют вместо ионов Ni^{2+} отрицательные заряды алюмосиликатного скелета:



Наилучшее распределение металла достигается в том случае, когда перед стадией восстановления из цеолита удаляется практически вся вода. При прочих равных условиях легкость восстановления катионов зависит от состава цеолита, степени его кислотности. Чем выше кислотность, тем меньше степень восстановления катионов.

Каталитическую систему Pt на цеолите используют в реакциях гидрирования циклогексана и деметилирования толуола [240]. Исходный цеолит типа Y имеет состав, % (масс.):

SiO_2	63,5	Na_2O	13,0
Al_2O_3	23,5	Fe	0,05

Цеолит промывают деионизированной водой, обрабатывают водным $0,01\text{ M}$ раствором $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ при $98\text{--}100^\circ\text{C}$. После обмена цеолит отмывают до отсутствия ионов хлора в фильтрате, сушат при 110°C , а перед использованием восстанавливают в токе водорода при 500°C , получая при этом металлическую Pt на цеолитном носителе.

При восстановлении образцов наблюдается миграция металлов из объема кристаллов цеолитов на их внешнюю поверхность и образование фазы массивных металлов. Интенсивность ее образования зависит от структуры цеолита, его состава и природы металла [237]. По легкости миграции в цеолитах металлы располагаются в ряд:



На практике чаще всего необходимо получить катализаторы с небольшими количествами $[0,1\text{--}1\%$ (масс.)] благородных металлов (Pt, Pd). Однако при ионном обмене распределение малого количества катионов во всей массе катализатора не всегда равномерно, особенно, если цеолиты гранулированные. В этом случае лучше всего обмен на катион благородного металла вести в присутствии ионов, содержащихся в применяемой форме цеолита: Na^+ для натриевой формы, Ca^{2+} для кальциевой и т. д. Это позволяет получать катализаторы с равномерным распределением металлов во всем объеме отдельных гранул и всей массе цеолита.

Пропитка обезвоженного цеолита некоторыми растворимыми органическими или неорганическими соединениями металлов с последующей термической обработкой. Соединения должны разла-

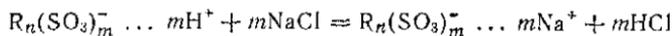
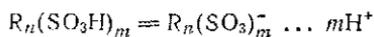
гаться с выделением металлов при температурах ниже порога стабильности кристаллической решетки цеолита. Для этой цели можно использовать карбонилы или гидрокарбонилы Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Mn, Re, ацетилацетонаты Cr, Cu, Ag, Au, галогениды Ti, Hf, Zr и другие соединения [222].

Введение каталитически активного компонента в момент синтеза (кристаллизации) цеолита [223, 241]. Метод используют в тех случаях, когда введение каталитической добавки в готовые кристаллы цеолита невозможно. Так, ввести Pt методом ионного обмена в цеолит CaA с размером окон 0,5 нм практически невозможно, поскольку доступные соединения Pt имеют низкие значения pH и могут разрушить структуру цеолита, а катионы нейтральных аминокомплексов Pt имеют размеры больше 0,5 нм. В этом случае пригоден способ введения каталитически активного компонента на стадии синтеза (кристаллизации) цеолита. Например, на стадии кристаллизации цеолита NaA из раствора, содержащего комплексы Pt, идет захват последних в полости кристаллов. Захваченные катионы прочно удерживаются в порах цеолита и не извлекаются в процессе обмена Na^+ на Ca^{2+} . Таким образом получают высоко-селективный катализатор гидрирования олефинов.

Органические контактные массы

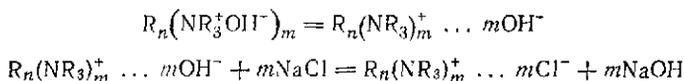
В промышленности нашла широкое применение пока одна группа органических твердых катализаторов — ионообменные смолы (иониты), катализирующие химические превращения, которые протекают по кислотно-основному механизму: этерификацию, алкилирование, дегидратацию, полимеризацию и другие [242—244].

Иониты представляют собой шитые полимеры, имеющие в молекуле специфические функциональные группы, которые способны посылать в раствор как катионы, так и анионы. В зависимости от характера генерируемых ионов смолы обладают свойствами либо полимерных твердых кислот (катиониты), либо полимерных твердых оснований (аниониты) [3, 245]. Иониты или ионообменники — полиэлектролиты, в которых ионы одного знака (фиксированные ионы) объединены в неделимый агрегат (матрицу), а ионы противоположного знака (противоионы) могут эквивалентно замещаться другими ионами с тем же знаком заряда [246]. Противоионы не закреплены в определенных местах полимерной молекулы. При погружении смолы в раствор противоионы могут перейти в него, а в ионит войдут другие ионы из раствора и примут участие в компенсации заряда каркаса [245]. Например, катионообмен можно охарактеризовать реакциями:



где R — высокомолекулярный органический радикал.

Аниониты обменивают анионы функциональных групп на анионы солей или кислот, находящихся в растворе:



Противоионы, подобно соответствующим ионам в гомогенной среде, катализируют многочисленные и разнообразные реакции органического синтеза [242]. Находясь в ионите в сольватированном состоянии, они аналогичны свободным ионам в обычных растворах электролитов. Поэтому каталитические реакции под действием ионов в растворе и противоионов ионита протекают по одному и тому же механизму. Отношение константы скорости реакции в гетерогенной системе $k_{\text{гет}}$ к константе скорости реакции в гомогенной системе $k_{\text{гом}}$ при эквивалентной концентрации катализирующего иона называется *эффективностью* ионита $A_{\text{и}}$ [247]:

$$A_{\text{и}} = k_{\text{гет}}/k_{\text{гом}} \quad (\text{III. 63})$$

Каталитически активными могут быть иониты с $A_{\text{и}}$ как менее, так и более единицы.

Использование ионитов в качестве катализаторов имеет преимущества перед растворимыми кислотами и щелочами: благодаря более мягкому воздействию ионообменных групп уменьшается протекание побочных реакций; продукты реакции и катализатор легко разделяются фильтрованием; устраняется коррозионное действие кислот на металл, что упрощает конструктивное оформление процесса. Иониты легко регенерируются, а потому используются многократно, что снижает расход катализатора на целевой продукт [245, 248—250]. Во многих случаях каркас ионита используют как носитель металла-катализатора. Насыщая катионит соответствующими ионами металла с их последующим восстановлением, достигают высокой степени дисперсности катализатора [251]. Однако твердые органические контактные массы отличаются низкой термостойкостью (катиониты до 150 °С, аниониты до 100 °С), механически малопрочны, разрушаются под действием некоторых реагентов.

Пока нет сведений о специальной рецептуре для производства ионообменных смол-катализаторов. Обычно применяют следующие варианты синтеза ионитов [252]:

1) по реакциям полимеризации или поликонденсации из исходных мономеров получают матрицу с поперечными связями, которую затем подвергают соответствующей обработке для введения ионогенных групп;

2) ионогенные группы, находящиеся в исходных мономерах, превращают в высокомолекулярное соединение с помощью тех же реакций полимеризации или поликонденсации;

3) ионогенные группы вводят в момент образования полимера.

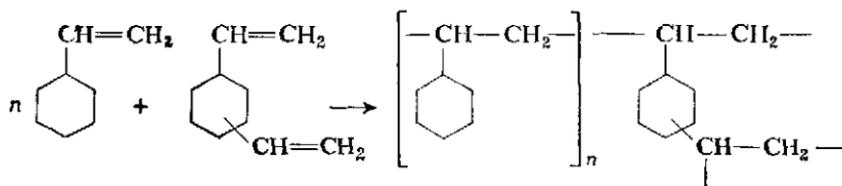
В качестве исходных мономеров могут быть использованы самые разнообразные соединения, вступающие в реакцию полимеризации, однако наиболее качественные иониты получают, если исходными мономерами являются стирол и дивинилбензол.

Н-катионит КУ-2, относящийся к монофункциональным сильно-кислотным катионитам полимеризационного типа, наиболее часто используют в катализе [253]. По химическому составу это сульфированный полимер стирола с дивинилбензолом. Содержание последнего составляет примерно 8%. Количество дивинилбензола в сополимере влияет как на условия получения катионита, так и на его свойства. При повышенном содержании дивинилбензола в исходном полимере получают иониты с пониженной пабухаемостью. Последнее улучшает механические свойства катализатора, но ухудшает его кинетическую характеристику.

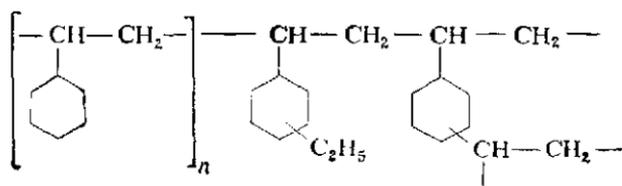
Основные характеристики катализатора КУ-2:

Элементарный состав, % (масс.)	
С	50,6
Н	5,5
S	16,0
О	27,75
Плотность, г/см ³	
насыпная	0,75
истинная	1,3
Зольность, % (масс.)	0,15

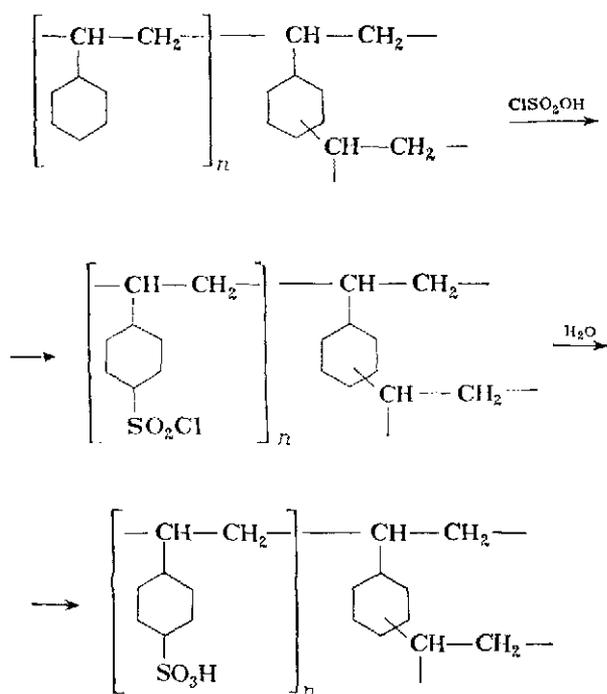
Получение катализатора КУ-2 сводится к полимеризации стирола и дивинилбензола, смешанных в заданном соотношении [245, 254]. Процесс идет в присутствии катализатора (чаще всего пероксида бензоила) по реакции:



Так как технический дивинилбензол содержит почти равное количество этилстирола, в готовом сополимере также имеются этилстирольные звенья и строение его может быть выражено следующей формулой:



В полученный сополимер различными способами вводят сульфогруппы, например путем сульфохлорирования. Затем сульфохлоридные группы этого соединения омыляют

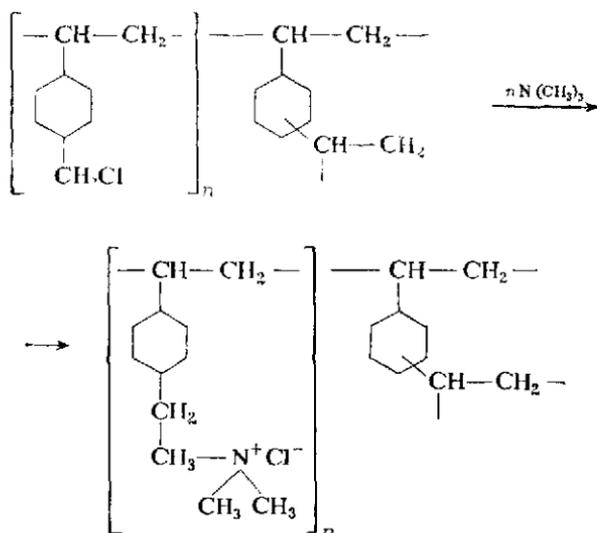


Для равномерного сульфирования зерна во всем объеме реакцию проводят в дихлорэтане, вызывающем набухание сополимера и растворяющем хлорсульфовую кислоту. Благодаря этому реакция идет с высоким выходом и в мягких условиях при комнатной температуре, в отсутствие катализаторов, при малых избытках кислоты.

Катализатор КУ-2 используют для синтеза дефенилпропана, гидратации олефинов, дегидратации спиртов, конденсации фенола с ацетоном. При 75°C , атмосферном давлении и объемной скорости $V = 0,4 \div 0,5 \text{ ч}^{-1}$ степень превращения исходных реагентов в реакции конденсации с участием катализатора КУ-2 составляет не менее 80%. При нормальном режиме работы активность катализатора не изменяется в течение 900 ч.

Анионит АВ-17 относится к высокоосновным монофункциональным анионитам полимеризационного типа [245]. Анионит АВ-17 представляет собой прозрачные желтые зерна сферической формы размером 0,4—1,2 мм с насыпной плотностью 0,74 г/см³, механически прочен. Получают его при взаимодействии хлорметилирова-

ного сополимера стирол и дивинилбензола с триметиламином



Анионит АВ-17 используют в качестве катализатора в реакциях органического синтеза

Описанные выше способы приготовления контактных масс не являются исчерпывающими. Известны и иные методы производства, не получившие широкого применения в промышленности и поэтому здесь не рассмотренные.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Борсков Г. К. Катализ. Ч. 1. Новосибирск, Наука, 1971. 267 с.
- 2 Мухомов И. П., Анохин В. Н., Проскураков В. А. и др. Катализ в кипящем слое. Л. Химия, 1978. 229 с.
- 3 Иоффе И. И., Писычен Л. М. Нижнеперная химия гетерогенного катализа. М., Химия, 1972. 462 с.
- 4 Simon A., Scheibe H., Pohl K. e. a. — Z. anorg. Chem., 1962, 61, № 1/2, S. 61—75.
- 5 Калугина Т. А. — В кн. Производство аммиака и азотной кислоты. Ташкент, Ин-т научно-технической информации и пропаганды УзССР, 1965, с. 275—278.
- 6 Пат. 2910343 (США).
- 7 Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., Л. Химия, 1971. 784 с.
- 8 Марковский К. В. — В кн. Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск, Наука, 1964. с. 195—197.
- 9 Plascak Ch., Redigo C. L. — Ind. Eng. Chem., 1959, v. 51, № 4, p. 94—100.
- 10 Оборин В. И. Синтетический алюмосиликатный катализатор. Грозный, Обл. книжн. изд., 1949. 95 с.
- 11 Агафонов А. В. Алумосиликатные катализаторы. М., Гостоптехиздат, 1952. 95 с.
- 12 Венгерова Н. В., Гастева Е. А. — В кн. Вопросы гидрогенизации жиров. М., Л., Пищепромиздат, 1937. с. 99—113.
- 13 Emmett P. H. Catalysis. V. 3. London, 1955. 504 p.

- 14 *Окатов А П* — ЖПХ 1929 т 2 № 1 с 21—24
- 15 *Боресков Г А* — ЖФХ, 1948, т 22, № 5, с 603—616
- 16 *Неймарк И Е* — Усп хим 1956 т 25, № 6, с 748—770
- 17 *Коганова Э М, Шахова Г Е, Паниткова А Е* — Коллоид ж 1961 т 23, № 5, с 568—570
- 18 *Мухленов И П, Авербух А Я, Саркиц В Б и др* — Хим пром, 1963, № 11, с 847—849
- 19 *А с 165676 (СССР)/Мухленов И П, Авербух А Я, Вигвицкий А И, Гузенков В К*
- 20 *Долов Б Н* Катализ в органической химии Л Госхимиздат, 1959 807 с
- 21 *Добкина Е И, Дерюжкина В И Муллаев И П* — Кинетика и катализ 1965, т 6, № 2, с 352—355
- 22 *Мухленов И П, Добкина Е И Дерюжкина В И* — Хим пром, 1965 № 10, с 751—754
- 23 *Мухленов И П, Добкина Е И, Дерюжкина В И и др* — Там же, 1971, № 8, с 600—602
- 24 *Боресков Г К* — Там же, 1947, № 8, с 221—226
- 25 *Боресков Г К* Катализ в производстве серной кислоты М, Госхимиздат, 1954 348 с
- 26 *Мухленов И П, Трабер Д Г, Добкина Е И* — Хим пром, 1964, № 4, с 1—3
- 27 *Анохин В Н, Чечко В А, Мухленов И П* — ЖПХ, 1967, т 40, с 973—978
- 28 *Ворожцов Н Н* — Хим пром, 1947, № 6, с 176—181
- 29 *Мельник Б Д* — Там же, 1956, № 4, с 193—196
- 30 *Судариков Б Н, Раков Э Г* Процессы и аппараты урановых производств М, Машиностроение 1969 383 с
- 31 *Мухленов И П, Кузнецов Д А, Авербух А Я и др* Общая химическая технология Ч И М, Высшая школа, 1977 287 с
- 32 *Криворучко О П, Буянов Р А, Абаулина Л И и др* — Кинетика и катализ, 1974, т 15, вып 5, с 1323—1327
- 33 *Боресков Г К* — В кн Катализаторы и каталитические процессы — Новосибирск СО АН СССР Институт катализа, 1977 с 44—55
- 34 *Бологов Б А, Комаров В А, Изювкина Т В* Практические работы по органическому катализу Л, ЛГУ, 1959 195 с
- 35 *Малиновская Т А* Разделение суспензий в промышленности органического синтеза М, Химия, 1971 318 с
- 36 *Алиев Р Г*. Оператор по производству шарикового алюмосиликатного катализатора Баку, Азнефтеиздат, 1956 144 с
- 37 *Высоцкий Э Э, Неймарк И Е* — Укр хим ж 1954, т 20, № 5, с 513—522
- 38 *Piank G J, Drake L C* — J Coll Sci, 1947 v 2, p 399—402
- 39 *Рубинштейн А М, Клячко-Гурвич А Л, Акимов В М* — Изв АН СССР ОХН, 1961, № 5, с 780—788
- 40 *Семенова Е С* — В кн Научные основы подбора и производства катализаторов Новосибирск, Наука, 1964, с 401—416
- 41 Катализ в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности Под ред Эммета П Кн И М, Госоптехиздат, 1961 661 с
- 42 Там же Кн III М, Госоптехиздат, 1963 680 с
- 43 Пат 2384942 (США)
- 44 *Давидчук А А, Первушкин Н И* Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикагелей М, Химия, 1972 168 с
- 45 Пат 2282173 (США)
- 46 *Облад А, Милликен Т, Миллс Г* Катализ в органической химии М, ИЛ, 1953 185 с
- 47 *Lopez P* — Chem Eng, 1951, v 58, № 11, p 218—221
- 48 *Скарченко В К* Алюмосиликатные катализаторы Киев, Изд АН УССР, 1963 120 с
- 49 *Мачинская М Е, Ремизов В Г, Бреценко Е М* — Кинетика и катализ, 1975, т 16, вып 2, с 532—535
- 50 Пат 3393147 (США)
- 51 *Пигузова Л И* Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии М, Химия, 1974 173 с

- 52 Терентьев Д Ф — В кн Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты М Госхимиздат, 1963, с 114—124
- 53 Пат 815445 (Канада), Sulphur Institute J, 1969, № 3, p 11—15
- 54 Амелин А Г Технология серной кислоты М Химия 1971 495 с
- 55 Jiru P, Tomkova D, Jara V Z anorg Chem, 1960, v 303, № 3/4, p 121—126
- 56 Kiszycze W, Rosochowicz C J — Roczniki Chem, 1959 v 33, 479, p 412—492
- 57 Боресков Г К, Риттер Л Г — Хим пром, 1946, № 6, с 5—7
- 58 Справочник серноокислотчика Под ред Малина К М М, Химия, 1971, 744 с
- 59 Боресков Г К, Гуминская М А — В кн Сборник трудов Укр хим института Вып 1 Киев, 1935, с 8—11
- 60 Илларионов В В — В кн Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты М, Госхимиздат, 1963, с 7—20
- 61 Боресков Г К, Риттер Л Г, Волкова Е И — ЖПХ, 1949, т 22, № 3, с 250—260
- 62 Мухленов И П — Там же, 1952, т 25 с 793—796
- 63 Полякова Г М, Боресков Г К — Кинетика и катализ, 1971 т 12, № 3, с 666—671
- 64 Ивановский Ф П, Брауде Г Е — Хим пром, 1933, № 1, с 14—19
- 65 Анохин В Н — Автореф докт дисс Л, ЛТИ им Ленсовета, 1967
- 66 Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода Под ред Семенова В Л Л Химия 1973 246 с
- 67 Атрощенко В И, Жидкова Б А, Засорин А П и др — В кн Научные основы подбора и производства катализаторов Новосибирск, Наука, 1964, с 177—181
- 68 Орочко Д И, Сулимов А Д, Осипов Л Н Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке М, Химия 1971 349 с
- 69 Горин Ю А — Хим пром, 1959, № 3, с 8—14
- 70 Пат 63786 (ФРГ)
- 71 Марголис Л Я Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов М, Химия, 1967 363 с
- 72 Сборник рефератов НИР, НИИХИММАШ Сер 03, № 1—2, Иркутск, 1971 80 с
- 73 Боресков Г К — В кн Катализаторы и каталитические процессы Новосибирск, Наука, 1977, с 29—55
- 74 Фенелонов В Б — Кинетика и катализ, 1975, т 16, № 3, с 732—740
- 75 Гусев В А, Гагарина В А, Фенелонов В Б — Там же, 1976, т 17, № 6, с 1574—1577
- 76 Volkova N A — Koll Z, 1934 Bd 69 s 280—283
- 77 Мусленко В П, Товбин М В — Укр хим ж, 1962 т 28, № 3, с 315—323
- 78 Товбин З М, Стражеско Д Н — Там же 1968, т 34, № 9, с 876—880
- 79 Пат 2608521 (США)
- 80 Воюцкий С С Курс коллоидной химии М, Химия, 1964 574 с
- 81 Дерягин Б В — ЖФХ, 1958, № 8, с 32—37
- 82 Левич В Г Физико-химическая гидродинамика М Изд АН СССР, 1959 699 с
- 83 Альтшуллер М А — Коллоид ж, 1961 т 23, № 6, с 646—648
- 84 Зайдман Н М, Красиленко Н П, Кефели Л М и др — Кинетика и катализ, 1970, т 11 с 341—345
- 85 Зайдман Н М, Савостин Ю А — Там же, 1973, т 14, вып 6, с 1544—1549
- 86 Зайдман Н М — Там же 1972, т 13, вып 4 с 1012—1019
- 87 Мухленов И П, Добкина Е И, Дерюжкина В И и др — Хим пром, 1961, № 1 с 42—46, 1961, № 11, с 770—773, 1967, № 7, с 517—519, 1970, № 7, с 514—516
- 88 Авербух А Я, Витвицкий А И, Мухленов И П — ЖПХ 1966, т 39, № 5, с 1124—1130, — Изв вузов Хим и хим техн, 1966, т 9, № 6, с 955—958, 1967, т 10 № 2, с 249—250
- 89 Stilwell W D — Ind Eng Chem 1957 v 49 № 2 p 245—248

- 90 Сафонов И С, Мухленов И П, Добкина Е И и др — Хим пром 1970 № 9, с 687—689
- 91 Шидлов Н А, Лепинь Л К — Вестн Ломоносовского физико химического общества 1919, т 1, вып 1 с 211—216
- 92 Тесленко В М, Мухленов И П, Анохин В Н — ЖПХ, 1967, т 40, № 12 с 2663—2667
- 93 Анохин В Н, Мухленов И П, Косяк А А — Там же, с 2668—2674
- 94 Мухленов И П, Авербух А Я, Саркиц В Б и др — Хим пром, 1963 № 11, с 847—849
- 95 Пат ФРГ 1272896 (ФРГ)
- 96 Ting Sh E, Mscinich E S — J Catalysis, 1964, v 8 № 3, p 229—231
- 97 Боресков Г К, Чесалова В С — Хим пром, 1960, № 6, с 476—482
- 98 Китайгородский И И, Родин С В — В кн Труды Института строительных материалов минерального происхождения и стекла Вып 26 М, Научно техн упр ВСНХ, 1926, с 6—11
- 99 Станцо В В, Черенко Б М Водород—хром М, Наука, 1971 226 с
- 100 Быков В Т — В кн Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел М, Изд АН СССР, 1953 с 224—229
- 101 Быков В Т — Изв АН СССР ОХН 1952, № 4, с 583—588
- 102 Быков В Т Природные сорбенты Дальнего Востока М Изд АН СССР 1960 118 с
- 103 Залевский Н И, Быков В Т — В кн Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел М, Изд АН СССР, 1958, с 267—269
- 104 Кальверт Р Диатомиты Пер с англ М, ИЛ, 1953 201 с
- 105 Кащенко Г А Основы металловедения М Л, Машгиз, 1959 395 с
- 106 Скобло А И, Трезубова И А, Егоров Н Н Процессы и аппараты нефте перерабатывающей и нефтехимической промышленности М, Гостоптехиздат, 1962 652 с
- 107 Беркман С, Моррелл Д, Эглофф Г Катализ в неорганической и органической химии Кн 1 М, Л, Гостоптехиздат, 1949 750 с
- 108 Кукина А И, Баландин А А Практикум по органическому катализу М, МГУ, 1966 343 с
- 109 Кельцев Н В Основы адсорбционной техники М, Химия, 1976, 511 с
- 110 Дубинин М М — Успехи химии, 1955, т 24, с 513—517
- 111 Куколев Г В Химия кремния и физическая химия силикатов М, Высшая школа, 1966 463 с
- 112 Высоцкий З З, Шаля В В — В кн Получение структура и свойства сорбентов Л Госхимиздат, 1959, с 125—135
- 113 Кольцов С И, Алесковский В Б Силикагель его строение и химические свойства Л Госхимиздат 1963 96 с
- 114 Айлер Р Коллоидная химия кремнезема и силикатов М, Госстройиздат, 1959 288 с
- 115 Дзисько В А, Тарасова Д В, Борисова М С и др — Хим пром, 1967, № 4, с 284—286
- 116 А с 175295 (СССР), Б И, 1965, № 21
- 117 Дзисько В А — В кн Научные основы подбора и производства катализаторов Новосибирск, Наука, 1964 с 75—95
- 118 Битепаж Ю А, Молдавский Б Л — В кн Алмосиликатные катализаторы М, Гостоптехиздат 1952 с 71—76
- 119 Битепаж Ю Л — В кн Рефераты научных работ ленинградских НИИ за 1950—1957 гг М, Гостоптехиздат 1958 с 54—56, 61—62
- 120 Пат 2437533 (США)
- 121 Боресков Г К, Чесалова В С — Хим пром, 1960, № 6, с 38—44
- 122 Левицкий Э А, Шепачев Б М — Изв вузов Цветная металлургия 1961, № 2, с 71—75
- 123 Шморгуненко Н С, Левицкий Э А — Изв АН БССР Сер хим, 1966, № 2, с 42—49
- 124 Калико М А, Федотова Т В — В кн Получение структура и свойства сорбентов Л Госхимиздат, 1959 с 290—300
- 125 Вишнякова Г П — Кинетика и катализ 1970, т 11, № 6, с 1545—1548

- 126 Дзисько В А — В кн Получение структура и свойства сорбентов Л, Госхимиздат 1959, с 311—317
- 127 Гагарина В А, Куклина В Н, Хомякова Л Г и др — Кинетика и катализ, 1972, т 13, с 174—176
- 128 Куклина В Н, Левицкий Э А, Плясова Л М — Там же, 1973, т 14, вып 3, с 726—728
- 129 Куклина В Н, Плясова Л М, Кефели Л М и др — Там же 1971, т 12, вып 4, с 1078—1079
- 130 Лейбуш А Г — Хим пром, 1956 № 6, с 41—44
- 131 Корнилов В П, Лейбуш А Г — В кн Труды ГИАП, 1956 вып 6, с 65—80
- 132 Гелленко В М — Автореф канд дисс Л, ЛТИ им Ленсовета 1966
- 133 Рождественский В П — ЖПХ, 1961, т 34, № 8, с 1834—1841
- 134 Жадановский П Б — Хим и технол топлив и масел, 1958 № 8, с 38—44
- 135 Ганз С Н Теоретические основы и технология синтеза аммиака Киев, Высшая школа, 1969 260 с
- 136 Лейбуш А Г Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов М, Химия, 1971 180 с
- 137 Кацобашвили Я Р, Куркова Н С, Лихобабенко В С и др — В кн Труды Института нефти АН СССР Вып 14 М, Изд АН СССР, 1960, с 160—185
- 138 Лейбуш А Г, Людковская Б Г, Грузинцева А Н и др — Хим пром, 1961, № 2, с 90—96
- 139 Замятина Ф Ф — В кн Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты М, Госхимиздат, 1963, с 145—149
- 140 Добкина Е И — Автореф канд дисс Л, ЛТИ им Ленсовета, 1965
- 141 А с 312618 (СССР), Б И, 1971, № 26
- 142 Мухленов И П, Руденок М И, Филиппова З Г и др — Хим пром 1967, № 6, с 423—426
- 143 Мухленов И П, Добкина Е И, Дерюжкина В И и др — Там же, 1968, № 9, с 672—673
- 144 Мухленов И П, Добкина Е И, Дерюжкина В И и др — В кн Катализаторы для реакции во взвешенном слое II Всесоюзное совещание по псевдоожигенному слою Иванаов, Химия 1971 с 84—90
- 145 Мухленов И П, Добкина Е И — ЖПХ, 1971, т 44, № 6, с 1417—1420
- 146 Мухленов И П, Добкина Е И, Филиппова З Г и др — Там же, № 3, с 643—645
- 147 Гербург Е В, Богагырева В М — В кн Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты М, Госхимиздат, 1963, с 43—47.
- 148 Сальков В Я, Мухленов И П, Добкина Е И — В кн Исследования в области неорганической технологии Соли, окислы, Кислоты М, Наука, 1972, с 293—297
- 149 Ciappete G G, Helm C D, Baral L L — Catalysis in Practice, 1957, № 5, р 49—51
- 150 Noden D — Chem a Process Eng, 1969, v 50, № 10, р 67—73
- 151 Уокер Д Ф Формальдегид М, Госхимиздат, 1957 608 с
- 152 Скворцов С О Производство формалина и уротропина М, Л, Гослесотехн изд, 1947 128 с
- 153 Мухленов И П, Авербух А Я, Витвицкий А И — ЖПХ, 1964, т 37, № 4, с 705—710
- 154 Абдукадыров А А, Максудходжаева А С — В кн Каталитическая переработка углеводородного сырья Вып 5 Ташкент, ФАН, 1971, с 9—11
- 155 Томас Ч Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы М, Мир, 1973 385 с
- 156 Павлихин Б М, Власова Л И, Левинтер М Е — Химия и хим технол, 1976, т 19, № 12, с 1880—1884
- 157 Винников Л И, Мухленов И П., Лесохин И Г и др — Хим пром, 1973, № 2, с 2211—2214
- 158 Мухленов И П, Лесохин И Г, Бузанова Г Н и др — В кн ИТК ЛТИ им Ленсовета Краткие сообщения Л, 1973, с 87—88
- 159 Плинер Ю Л, Василевская Л В — Хим пром, 1971, № 11, с 844—847
- 160 Алиев В С, Ефимова С А — В кн Научные основы подбора и производства катализаторов Новосибирск, Наука, 1964 с 438—443.

- 161 *Natta G, Rigamondi R* — In *Handbuch Katalysis V 2* Berlin 1957, S 412
- 162 *Natta G* — *J Chem phys*, 1954, v 51, № 7—8 p 702—704
- 163 *Власенко В М, Круглов Б И, Розенфельд М Г и др* — *Хим пром*, 1961, № 1, с 1—6
- 164 *Runge F Zepf K* — *Vzennst-chem*, 1954 Bd 35 S 167—169
- 165 *Huttig G* — *Discuss Faraday Soc*, 1950, v 30, № 8, p 215—216
- 166 *Горошко О Н, Рыжак И А* — *Кинетика и катализ*, 1974, т 15, вып 3, с 727—731
- 167 А с 116093 (СССР), Б И, 1958, № 11
- 168 *Буряк Н И, Макарова Е И* — В кн *Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты* М Госхимиздат, 1963, с 62—67
- 169 А с 107200 (СССР), Б И, 1957 № 6
- 170 *Илларионов В В* — *Металлург и хим пром Казахстана*, 1959, № 1, с 75—77
- 171 *Илларионов В В, Озеров Р П* — В кн *Труды II совещания по термографии* М, Изд АН СССР, 1961, с 353—361
- 172 *Анохин В Н, Мухомов И П* — *ЖПХ*, 1962, т 35, № 1, с 37—42
- 173 *Schulze E* — *Prax Naturwiss Teil 3* 1970, Bd 19, № 10, S 188—189
- 174 *Faith L L, Keyes D B, Clark R L* — *Ind Eng Chem*, 1957, v 2, p 191—193
- 175 *Lush E J* — *J Soc Chem Ind*, 1923, p 219—223
- 176 *Краткая химическая энциклопедия Т 4 М, Советская энциклопедия*, 1965
- 177 *Мелвин-Хьюз Э А* *Физическая химия* Кн II М, ИЛ, 1962 916 с
- 178 *Гуляев А П* *Металловедение* М, Оборонгиз, 1956 344 с
- 179 *Lindemann F A* — *Phys Z*, 1910, Bd 11, S 609—611
- 180 *Кингери У Д* *Введение в керамику* М, Стройиздат, 1964 499 с
- 181 *Будников П П, Гинстлинг А М* *Реакции в смесях твердых веществ* М, Стройиздат, 1965 607 с
182. *Кащенко Г А* *Основа металловедения* М, Госметаллургиздат, 1950 395 с.
- 183 *Атрощенко В И, Алексеев А М, Засорин А П и др* *Курс технологии связанного азота* М, Химия, 1968 383 с
- 184 *Атрощенко В И, Каргин С И* *Технология азотной кислоты* М, Химия, 1970 494 с
185. *Соколовский А А, Яшке Е В* *Технология минеральных удобрений и кислот* М, Химия, 1971 304 с
- 186 *Дмитриенко Л М, Кузнецов Л Д, Канышина Е А и др* — *Хим пром*, 1963, № 10, с 750—752
- 187 *Лачинов С С, Кузнецов Л Д, Курковский В А* — В кн *Проблемы кинетики в катализа* М, Изд АН СССР, 1958, с 10—13
- 188 *Самченко Н П, Русов М Т, Стрельцов О А* — В кн *Катализ и катализаторы* Киев Наукова думка, 1966, с 87—102
189. *Шийкова В Н, Кузнецов Л. Д., Лачинов С С* — В кн *Труды ГИАП*, 1960, вып 11, с 58—67
- 190 *Лачов С С* *Производство синтетического аммиака в Германии* М, Л, Госхимиздат 1947 34 с
191. *Томас Дж, Томас З* *Гетерогенный катализ* М, Мир, 1969 452 с
192. *Соколовский Д В, Сокольская А М* *Металлы — катализаторы гидрогенизации* Алма-Ата, Наука, 1970 436 с
- 193 *Соколовский Д В* *Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах* Алма-Ата, Наука, 1970 488 с
- 194 *Ройтер В А, Корнейчук Г П, Ушакова В П и др* *Каталитическое окисление нафталина* Киев, Изд АН УССР, 1963 108 с.
- 195 *Богословский Б М, Казакова З С* *Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии* М, Госхимиздат, 1957 144 с
- 196 *Фрейдлин Л Х* — *Изв АН СССР ОХИ*, 1960, № 12, с 2258—2260
- 197 *Проблемы теории и практики исследований в области катализа*. Под ред Ройтера В А Киев, Наукова думка, 1973 331 с
- 198 *Фасман А Б, Соколовский Д В* *Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов* Алма-Ата, Наука, 1968 176 с
- 199 *Катализ, катализаторы органических реакций* Под ред Баландина А А, Рубинштейна М. И М, ИЛ, 1955 318 с.

- 200 *Мещеряков А П* — В кн. Статьи по общей химии Т 2 М, Л, Изд АН СССР, 1953 с 828—830, РЖХим, 1954, т 22 47989
- 201 Пат 1563787, 1628191, 1915473 (США)
- 202 *Alexander W O, Wonghan N B* — J Inst Metal, 1937 p 247—249
- 203 *Bradley A J, Taylor A* — Proc Roy Soc Ser A, 1937, v 159, p 56—65
- 204 *Schwab G M, Zorn H* — Z phys Chem, 1936, Bd 169, S 321—323
- 205 *Ichikawa I* — J Chem Soc Japan, 1961, v 82, p 1—5
- 206 *Фасман А Б* О путях создания эффективных катализаторов гидрогенизации Советско-японский семинар по катализу Алма Ата, 1975 8 с
- 207 *Shigehara Jushiko Otake Atsumi* — J Catalysis, 1969 v 15 № 3, p 224—232.
- 208 *Emmet P H* Catalysis V 3 — New York 1955 417 p
- 209 *Зульфугаров З Г* Исследование физико-химических свойств и отбеливающих способностей глины месторождения АзССР и гумбринна Баку Изд АН АзССР, 1957 224 с
- 210 *Зульфугаров З Г* — В кн Труды Института химии АН АзССР, 1959, в 17, с 9—12
- 211 *Тихомиров В И, Косыхин А С* — Изв вузов Нефть и газ, 1959, № 5, с 63—65
- 212 *Верзал А И, Маркевич С В* — В кн Природные минеральные сорбенты Киев, Изд АН УССР, 1960, с 358—369
- 213 *Ворожцов И Н* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей М, Л, Госхимиздат, 1951 912 с
- 214 *Oelderik J M, Waterman H* — J Chem Eng Sci, 1959, v 11, № 1, p 24—26
- 215 *Междумова А И, Авакимян С А., Мизяков Д М и др* — В кн Труды ГрозНИИ, сб № 23, Грозный, Химия 1960, с 304—315
- 216 *Эманцилова Е М, Мирский Я В, Оглоблина Л И* — Там же, с 316—321
- 217 *Заманова А П, Догадина Н Е, Кричко А А* — В кн Труды Ин-та горючих ископаемых Министерства угольной промышленности СССР, 1970, т 25, № 1, с 178—188
- 218 *Миначев Х М* — Кинетика и катализ, 1970, т 11, № 2, с 413—415
- 219 *Топчиева К В, Романовский Б В* — В кн Современные проблемы физической химии Т 4 М, Изд МГУ, 1970, с 407—412
- 220 *Мухленов Н П, Виленский А Р, Авербух А Я* — Изв вузов Хим и хим технол. 1970, № 11, с 1636—1640
- 221 *Ермоленко Н Ф, Малашевич Л Н, Сараева М Л* — Изв АН БССР Сер хим наук, 1970 № 1, с 95—97
- 222 *Миначев Х М* — Кинетика и катализ, 1972, т 13, № 4, с 936—941
- 223 *Миначев Х М, Гаранин В И, Исаков Я И* — Усп хим, 1966, т 35, № 12, с 2151—2177
- 224 *Пигузова Л И* — В кн Цеолиты, их синтез, свойства и применение М; Л, Наука, 1965, с 383—391
- 225 *Breck D W* — J Chem Educ, 1964, v 41, № 12, p 678—680
- 226 *Сотирова А, Саложакина А, Иорданова Л и др* — Химия и индустрия, 1972, т 44, № 3, с 132—134
- 227 *Соколов В А, Торочешников Н С, Кельцев Н В* Молекулярные сита и их применение М, Химия, 1964 156 с
- 228 *Романовский Б В, Топчиева К В, Стоярова Л В и др* — Кинетика и катализ, 1970, т 11 № 6, с 1525—1530
- 229 *Мирский Я В, Митрофанов М Г, Дорогощинский А Э* Новые адсорбенты — молекулярные сита Грозный, Чечено-Ингушское изд, 1964 108 с
- 230 *Мирский Я В, Митрофанов М Г* — В кн Получение синтетических цеолитов — молекулярных сит Труды ГрозНИИ Вып 11 М, Госхимиздат, 1961, с 40—45
- 231 *Мирский Я В, Митрофанов М Г* — ДАН СССР, 1961, т 141, № 5, с 1155—1157
- 232 *Мирский Я В, Митрофанов М Г, Попков Б М и др* — В кн Цеолиты, их синтез, свойства и применение М, Л, Наука, 1965 с 192—201
- 233 *Мирский Я В* — Изв АН БССР Сер хим наук 1966, № 1, с 114—118
- 234 Пат 3433587 (США)

- 235 *Мирский Я В, Дорогощинский А З, Александрова И Л и др* - В кн Получение и свойства синтетических гранулированных цеолитов не содержащих связующих веществ Труды ГрозНИИ, вып 23 М, Химия, 1967, с 205—213
- 236 *Будовская Л В, Мегедь Н Ф, Мирский Я В* - В кн Научно-технический сборник № 2 Нефтепереработка и нефтехимия М, ЦНИИТЭнефтели, 1973, с 9—14
- 237 *Минаев Х М, Исаков Я И* - В кн Металлсодержащие цеолиты в катализе М, Наука, 1976, с 11—16
- 238 Синтетические цеолиты Под ред акад Дубинина М М, М, Изд АН СССР, 1962 286 с
- 239 Пат 3013982 (США)
- 240 *Toshitiko K e a* - Bull Chem Soc Japan 1972, v 45 № 2, p 607—609
- 241 *Weisz P B, Fritette V J* - J Phys Chem, 1960, v 64, p 381—383
- 242 *Исагулянц В И* - В кн Иониты и их применение в каталитическом синтезе Труды МИИХ и ГП им Губкина, вып 28 М, Гостоптехиздат, 1960, с 68—79
- 243 *Полянский А Г* - Усп хим, 1962, т 31, № 9, с 1046—1048
- 244 *Hejferich F* - Angew Chem, 1954, № 9, S 241—244
- 245 *Салдадзе К М, Пашков А Б, Тигов В С* Ионнообменные высокомолекулярные соединения Л, Госхимиздат, 1960 356 с
- 246 *Вулик А И* Ионнообменный синтез М, Химия, 1973 230 с
- 247 *Haskell V C, Hommet L P* - J Am Chem Soc, 1949, v 71, p 1284—1287
- 248 *Yriessbach R, Naumann G* - Chem Technik, 1953, № 5, S 187—189
- 249 *Lister B A* - Ind Chem, 1956, v 32, p 257—259
- 250 *Martin S L* - Chem a Process Eng, 1956, v 37, p 116—117
- 251 *Хамрабаева Х А, Хайбулина Р А, Рустамов Х Р* - Узб хим ж 1970, № 2, с 35—38
- 252 *Богатырев В Л* Иониты в смешанном слое Л, Химия, 1968 209 с
- 253 *Исагулянц В И, Поредда З* - ЖОХ, 1962, т 32, с 2382—2383
- 254 *Пашков А Б, Иткина М И, Саманчук С М* - В кн Тезисы докладов совещания по хроматографии М, Изд АН СССР, 1958, с 22—24

ОБОРУДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Все многообразие машин и аппаратов, используемых при производстве катализаторов, целесообразно классифицировать на четыре основные группы, объединенные или по признаку конструктивного сходства оборудования, или по принципу проводимых на данном оборудовании процессов, независимо от вида получаемого продукта

В соответствии с этим материал настоящей главы изложен в следующем порядке:

1 Реакторы для проведения жидкофазных процессов, к которым можно условно отнести выщелачивание, растворение, соосаждение, взрывание, смешение, репульпацию, пропитку, активацию, адсорбцию, гомогенизацию суспензий, ионообмен и др.

2. Аппараты для сгущения и разделения суспензий, используемые при отстаивании, предварительном обезвоживании осадков, промывке, очистном фильтровании растворов и пр

3 Оборудование для сушки и термической обработки материалов и катализаторов, применяемое при выпаривании, обезвоживании, прокаливании, спекании оксидов, восстановлении металлов из оксидов, пассивации и т. д.

4 Машины для проведения механических процессов, к которым относятся операции измельчения, отсева, смешения порошкообразных материалов, грануляции, таблетирования и др.

РЕАКТОРЫ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Наряду с технологическими требованиями, индивидуальными для каждого процесса, рассматриваемая аппаратура должна отвечать следующим механическим и конструктивным требованиям [1—4]:

1) механическая прочность и жесткость, исключающие разрушения аппаратов и их элементов,

2) герметичность, наиболее трудно достигаемая в разъемных и подвижных соединениях при работе под повышенным давлением и высокой температуре;

3) долговечность и надежность, обуславливаемая правильным выбором конструктивных материалов, устойчивых к коррозии и

действую повышенных температур. В производстве катализаторов срок службы основной аппаратуры обычно не менее 10 лет:

4) удобство в обслуживании и проведении ремонтов.

Реакторы с перемешивающими устройствами

Аппараты с перемешивающими устройствами для переработки жидкостей или суспензий могут работать как в условиях периодической загрузки и выгрузки материала, так и непрерывно [5—7]. Для непрерывной работы обычно устанавливают батареи или каскады реакторов с последовательным перетоком реагентов. Большинство аппаратов, предназначенных для проведения указанных выше операций, представляют собой вертикальные цилиндрические сосуды, снабженные мешалками и устройствами для теплообмена, загрузки, выгрузки, измерений режимных параметров [7, 8].

В производстве катализаторов большое применение нашли аппараты периодического действия. Это связано главным образом с относительно невысокой тоннажностью подавляющего большинства предприятий, а также обусловлено и некоторыми преимуществами такого рода аппаратов перед реакторами непрерывного действия. В условиях производства катализаторов наиболее важными являются следующие достоинства реакторов периодического действия [9, 10]:

простота загрузки реагентов и выгрузки полупродуктов, а также точность дозировки (весовой или объемной), позволяющая добиться высокой стабильности химического состава катализатора;

возможность точного и плавного изменения параметров проведения процесса и последовательной переработки одной порции реагентов на всех стадиях производства с пооперационным контролем, что облегчает выявление причин отклонения качества катализатора от нормы и резко уменьшает вероятность браковки больших партий катализатора (это особенно важно при производстве дорогостоящего катализатора);

более высокая технологическая надежность при переходе от лабораторных исследований к организации промышленного выпуска, что способствует ускорению завершения научной исследовательских разработок и быстрому освоению новых технологий.

Как правило, рассматриваемые реакторы являются типовыми аппаратами, изготавливаемыми из сравнительно небольшого числа нормализованных по размерам однородных деталей, смена большинства которых возможна без демонтажа самого реактора. Подобные аппараты применяют в различных производствах. Описание их, вопросы расчета, конструирования подробно изложены в литературе [8—11]. Общий вид реактора со съемной крышкой представлен на рис. 77.

Устройства для теплообмена разделяют на внутренние и наружные.

Наружные теплообменные элементы выполняются, как правило, в виде рубашек или змеевиковых каналов, примыкающих к на-

ружной стенке корпуса аппарата. Реже в производстве катализаторов используют внутренние погружные змеевики. Применять такие змеевики в сосудах с вязкими жидкостями или при наличии осадка не рекомендуют. В корпусах некоторых чугунных аппаратов при их отливке предусматривают змеевиковые каналы для осуществления теплообмена.

Разработаны конструкции аппаратов с различными вращающимися теплообменными поверхностями, выполняющими одновременно роль перемешивающих устройств [12—14]. Некоторые конструкции запатентованы [15, 16]. Такие аппараты позволяют увеличить теплосъем за счет добавочной поверхности теплообмена в объеме аппарата и повышенной эффективности теплообмена от реакционной среды к вращающейся поверхности.

Установка теплообменного перемешивающего устройства позволяет увеличить удельную поверхность теплообмена в 1,8 раза, а его интенсивность — в 1,6—2,0 раза [17—19].

В качестве хладагента чаще всего используют воду. Из теплоносителей наибольшее распространение как самый доступный и дешевый имеет водяной пар. Коэффициент теплоотдачи пара к стенке реактора высок и составляет в среднем $8000 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Температуру пара легко регулировать путем его дросселирования. Ниже приведена зависимость температуры насыщенного водяного пара от давления:

$t, ^\circ\text{C}$	100	120	140	160	180	200	220	240	280
$P, \text{ МПа}$	0,1	0,2	0,38	0,63	1,02	1,59	2,37	3,41	6,55

При использовании реакторов с гладкими паровыми рубашками допускается давление пара не выше 1 МПа. При большем давлении к наружной поверхности корпуса реактора приваривают трубки. Трубчатая рубашка позволяет поддерживать температуру до 250°C . При внутреннем теплообмене применяют петлевые или спиральные змеевики, изготовляемые из труб диаметром $d = 20 \div 60 \text{ мм}$. Шаг между витками принимают равным $(2-3) d$.

Устройства для механического перемешивания. Перемешивающие устройства служат для гомогенизации смесей в различных

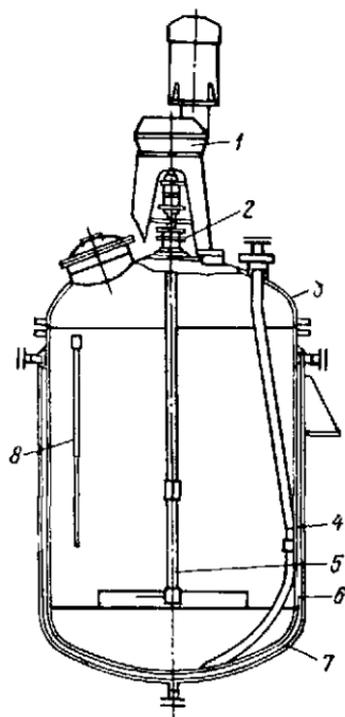


Рис. 77. Реактор периодического действия:

1—привод мешалки; 2—сальниковое уплотнение; 3—крышка; 4—труба переадавливания; 5—мешалка; 6—обечайка; 7—паровая рубашка; 8—термопара.

системах, а также для интенсификации процессов тепло- и массообмена. При перемешивании достигается однородность концентрации и температуры во всем объеме реактора. Различают механическое, гидравлическое и пневматическое перемешивание.

Наиболее распространено механическое перемешивание. Чаще всего аппараты комплектуются с лопастными, листовыми, якорными, рамными, пропеллерными и турбинными мешалками [7].

Лопастные мешалки состоят из двух или четырех лопастей, горизонтально закрепленных на валу.

Диаметр окружности вращения лопастей d_m для двухлопастной мешалки принимают в пределах $0,5-0,7 D_a$ (D_a — диаметр аппарата). Для четырехлопастной мешалки $d_m/D_a = 0,3 \div 0,4$. Отношение ширины лопасти к d_m равно 0,1. Окружная скорость движения лопаток зависит от вязкости среды и находится в пределах $1,5-5$ м/с. Оптимальное число оборотов зависит от физических свойств перемешиваемой среды, d_m , D_a и для большинства практических случаев его принимают в пределах $15-90$ в 1 мин.

Лопастные мешалки применяют для перемешивания при кристаллизации, суспендировании твердых частиц (при соотношении масс твердого вещества и жидкости до 0,9), для взмучивания легких осадков, малоинтенсивного растворения твердых веществ, выравнивания температуры и концентраций реагентов. Динамический коэффициент вязкости жидкой среды при этом не должен превышать 3 Па·с. При значительной высоте корпуса смесителя лопасти устанавливают на нескольких уровнях.

Листовые мешалки отличаются от лопастных увеличенной шириной лопасти. Отношение ширины лопасти к диаметру окружности вращения составляет 0,75. Они применяются для жидкостей с вязкостью менее $0,05$ Па·с.

Рамные мешалки применяют для перемешивания больших объемов смесей с высокой вязкостью. Они представляют собой плоскую решетчатую жесткую конструкцию, состоящую из горизонтальных, вертикальных и наклонных лопастей. Частота вращения — от 20 до 90 об/мин. Вязкость среды может достигать 40 Па·с.

Якорные мешалки имеют лопасти, конфигурация которых повторяет в своих очертаниях профиль корпуса, что предотвращает налипание вещества на стенках и образование застойных зон. При этом как в якорных, так и в рамных конструкциях зазор между стенкой корпуса и перемешивающим устройством невелик и составляет $20-40$ мм.

Рамные и якорные мешалки рационально применять для перемешивания вязких и тяжелых жидкостей, интенсификации теплообмена, предотвращения выпадения осадка на стенках и днище, суспендирования в вязких средах и при значительных концентрациях твердой фазы. Вязкость среды может достигать 10 Па·с, а при использовании аппаратов смкостью менее 1 м³ — до 40 Па·с. В частности, в большинстве реакторов-выщелачивателей применяют якорные мешалки.

Общий недостаток всех перечисленных мешалок - большая пусковая мощность, обуславливающая необходимость включения мешалок одновременно с началом заполнения реактора.

Пропеллерные мешалки применяют для перемешивания жидкостей с вязкостью до 4 Па·с. Основной элемент таких мешалок — пропеллер с $d_m = 0,25 \div 0,35 D_a$. Окружная скорость вращения достигает 10—20 м/с при частоте вращения до 1000 об/мин. Пропеллер устанавливают на высоте $h = d_m$ от дна аппарата. Общая рациональная высота жидкости составляет 4—5 d_m . При большей высоте на одном валу крепят два или более пропеллера. Пропеллерные мешалки рационально применять для растворения жидкостей, взвешивания твердых частиц при их массовом содержании в жидкости до 50%, взмучивания шламов с частицами размером до 100 мкм и содержанием твердой фазы до 10%, а также интенсификации теплообмена. Во избежание образования застойных зон пропеллерные мешалки не следует устанавливать в аппаратах с плоским дном.

Турбинные мешалки выпускают с открытыми (рис. 78, а) и закрытыми (рис. 78, б) колесами, представляющими собой систему радиально расположенных лопастей. Они создают циркуляцию жидкости в реакторе более интенсивную, чем пропеллерные. Турбинные мешалки применяют для растворения и суспендирования твердых частиц с массовым содержанием до 80%, растворения и смешения жидкостей. Они могут работать со средами вязкостью до 25 Па·с. Мешалки открытого типа, кроме того, позволяют работать с системами, содержащими до 60% твердых частиц с размерами до 1,5 мм. Допускаемая вязкость составляет 40 Па·с, а частота вращения рабочего колеса 500—700 об/мин. В отдельных конструкциях частота вращения достигает 2000 об/мин. Для предотвращения образования воронки при работе мешалки и улучшения перемешивания в аппаратах устанавливают вертикальные перегородки.

Преимуществом турбинных и пропеллерных мешалок является быстроходность, высокая эффективность, малый пусковой момент, что значительно упрощает их эксплуатацию. Интенсивность и эффективность работы мешалок являются критериями при оценке их применения в конкретных технологических процессах, проводимых в рассматриваемых реакторах.

Интенсивность действия определяют временем работы аппарата, необходимым для достижения технологического результата. Эффективность оценивают величиной энергозатрат на перемешивание. При одинаковых конструкциях мешалок интенсивность действия зависит от частоты вращения перемешивающего устройства и соотношений геометрических размеров. Интенсифицировать процесс можно, либо увеличивая число оборотов, либо уменьшая

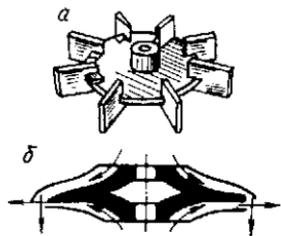


Рис. 78. Турбинные мешалки:
а — открытого типа; б — закрытого типа, двустороннего действия.

отношение диаметра корпуса к диаметру вращения лопастей мешалки. При этом темп увеличения мощности, затрачиваемой на вращение мешалки, как правило, опережает повышение интенсивности, и тогда изменение эффективности работы мешалки при увеличении частоты вращения может быть экстремальным. В табл. 8 представлены ориентировочные данные [7] относительной эффективности и интенсивности различных конструкций мешалок. Эти результаты получены при перемешивании маловязких жидкостей; за основу сравнения взята пропеллерная мешалка, интенсивность и эффективность которой приняты за единицу. Представленные данные соответствуют средним частотам вращения, применяемым в промышленной практике.

Таблица 8

Относительные интенсивность и эффективность мешалок

Тип мешалки	Симплекс d_M/D_a	Относительная интенсивность	Относительная эффективность
Пропеллерная	0,25—0,38	1,00	1,00
Пропеллерная с направляющим аппаратом	0,25—0,33	0,76	0,88
Турбинная			
закрытого типа	0,25—0,33	0,51	1,00
открытого типа	0,25—0,33	0,76	0,94
Лопастная	0,66	1,58	0,14
Лопастная с наклонными лопастями	0,66	2,28	0,16
Листовая	0,5	0,86	0,14
Якорная	0,87	1,78	0,78

Применяемые на катализаторных заводах реакторы для обработки основных компонентов катализатора представляют собой ряд комбинаций корпусов, мешалок и теплообменных устройств.

Стандартные вместимости реакторов (m^3): 1; 1,6; 2; 2,5; 3,2; 4; 5; 6; 8; 10; 16; 25; 32; 40; 50. В соответствии с типом, способом исполнения и геометрическими размерами корпуса реактора выбирают мешалку и ее размеры. Геометрические соотношения размеров корпуса реакторов и мешалки нормализованы [7].

Рекомендуемую частоту вращения n_0 (1/с) при известных геометрических параметрах мешалки для процессов суспендирования и подобных ему определяют по уравнению [7]

$$n_0 = m \frac{(\rho_{ТВ} - \rho_{ж})^{0,5} d_z^{0,5} D_a^a}{\rho_{сусп} d_m^b} \quad (IV. 1)$$

где m , a , b — эмпирические коэффициенты; $\rho_{ТВ}$, $\rho_{ж}$, $\rho_{сусп}$ — плотности твердой, жидкой фазы и суспензии соответственно, $кг/м^3$; d_z — диаметр зерен суспензии, $м$.

Для лопастных мешалок с вертикальными лопастями $a = 0$, $b = 1$, $m = 46,4$, для турбинных, пропеллерных и лопастных с на-

клонными лопастями — $a = 1$, $b = 2$, а соответствующие значения m равны 14,7; 20,6 и 27,5.

Уравнение (IV.1) проверено для значений критерия Рейнольдса $Re_{\kappa} = 5 \cdot 10^2 \div 1,3 \cdot 10^5$ $\left(Re_{\kappa} = \frac{\rho_{\text{сусл}} n_j d_m^2}{\mu} \right)$, критерия Архимеда $Ar = 2,4 \cdot 10^4 \div 4,1 \cdot 10^{11}$ $\left(Ar = \frac{g d_m^3 (\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{ж}}) \rho_{\text{ж}}}{\mu^2} \right)$ и $d_3/d_m = 2,33 \cdot 10^{-1} \div 1,2 \cdot 10^{-2}$, где μ — динамическая вязкость; $g = 9,8 \text{ м/с}^2$.

Виброперемешивание гетерогенных жидкофазных сред с помощью механических колебаний звуковой частоты применяют для интенсификации химических или иных процессов, скорость протекания которых лимитируется скоростью тепло- и массопереноса, а вязкость реакционной среды не превышает $0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

В аппаратах с перемешивающими устройствами наиболее целесообразно использовать механические колебания в диапазоне частот $10\text{—}100 \text{ Гц}$ [20—22]. В этом случае в качестве перемешивающего устройства, как правило, применяют горизонтально расположенный диск, перфорированный коническими отверстиями. При работе вибровозбудителя шток с перемешивающим органом получает вертикально направленное колебательное движение. Реакционная среда получает как колебательное, так и направленное циркуляционное движение за счет насосного эффекта, создаваемого конусными отверстиями диска [20]. Под влиянием звуковых волн взвешенные в потоке твердые частицы также совершают колебательное движение.

При вязкости среды более $0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$ циркуляция жидкости ухудшается и эффективность работы таких реакторов падает.

Устройства для пневматического перемешивания в простейшем случае состоят из трубки, проходящей через крышку реактора и опущенной открытым концом до дна. При подаче в трубку воздуха, пара или другого перемешивающего агента происходит перемешивание в результате движения через слой жидкости образующихся пузырей. Более равномерное распределение воздуха или пара по всему сечению реактора достигается путем установки в нижней части реактора коллекторов-распределителей, состоящих из системы трубок различной формы (крестовины, спирали, змеевики, кольца) с большим числом мелких отверстий. Опытами установлено, что для достаточно интенсивного перемешивания необходим расход перемешивающего агента $q = 0,014 \div 0,017 \text{ м}^3/\text{с}$ на 1 м^2 поперечного сечения реактора. Расчет коллектора сводится или к определению суммарного свободного сечения, занимаемого отверстиями при заданном отношении $V = P_{\text{ж}}/P_{\text{г}}$ [$P_{\text{ж}}$ — гидростатическое давление столба жидкости (или пульпы) в реакторе; $P_{\text{г}}$ — давление газа на входе в коллектор], или к определению необходимого превышения $P_{\text{г}}$ над $P_{\text{ж}}$ при выбранном свободном сечении распределителя [23].

Гидравлическое перемешивание применяют для приготовления сложных по составу растворов из отдельных компонентов как перед их поступлением в реактор, так и в самом реакторе. Наиболее распространены инжекторные и диафрагмовые смесители.

Инжекторный смеситель (рис. 79) можно использовать для непрерывного смешения при приготовлении двухкомпонентного пропиточного раствора, для смешения компонентов перед формовкой алюмосиликатных катализаторов и т. д. При проходе через сопло 1 один компонент создает пониженное давление, способствующее подсасыванию в смесительную камеру 3 другого раствора, и интенсивно перемешивается с ним. Смесь поступает в диффузор 2 и затем на последующую обработку.

Различные методы расчета инжекторных смесителей рассмотрены в работах [24, 25]. Для гетерогенных процессов с

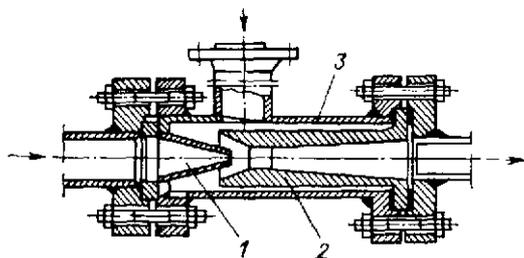


Рис. 79. Инжекторный смеситель:
1 — сопло; 2 — диффузор; 3 — камера.

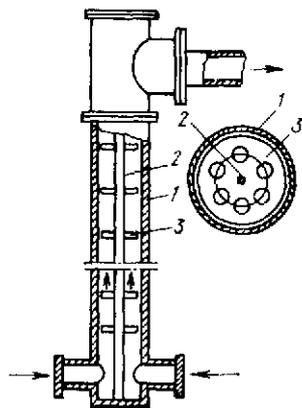


Рис. 80. Диафрагмовый смеситель:
1 — корпус; 2 — шток для крепления диафрагм; 3 — диафрагмы.

участием жидкой фазы эффективными являются аппараты, перемешивание в которых осуществляется при дросселировании потока [26, 27]. Характерным представителем таких аппаратов является диафрагмовый смеситель (рис. 80). Он состоит из корпуса 1, в котором на определенном расстоянии размещают несколько диафрагм 3 (дисков с отверстиями или колец). Перемешивание происходит вследствие повышения степени турбулентности жидкостного потока. Скорость смеси в расчете на полное сечение корпуса смесителя принимают равной 0,3—0,6 м/с. Число диафрагм — 10—15 при расстоянии между ними 0,2—0,3 м. Потеря напора при этом составляет $5 \cdot 10^3$ — $5 \cdot 10^4$ Н/м² на каждую диафрагму.

Технологический расчет рассматриваемых реакторов периодического действия во многих случаях сводится к определению объема каждого реактора и их числа для проведения той или иной операции. Время τ , необходимое для прохождения необратимого

процесса, рассчитывают по уравнениям:

$$\tau = \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{u_A^{(C)}} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{u_A^{(C)}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{u_A^{(x)}} \quad (IV. 2)$$

где C_A , x_A — концентрация и степень превращения основного исходного компонента А; C_{A_0} — начальная концентрация компонента А; u_A — скорость процесса, выраженная через изменение концентрации ($u_A^{(C)}$) или степени превращения ($u_A^{(x)}$) и рассчитываемая из уравнений типа (I. 3), (I. 3а).

Для необратимой реакции первого порядка, идущей без изменения объема

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A} \quad (IV. 3)$$

Для реакций, скорость которых описывается уравнением

$$u_A^{(C)} = kC_A^n \quad (IV. 4)$$

$$\tau = \frac{1}{kC_{A_0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^n} \quad (IV. 5)$$

где n — порядок реакции.

Объем каждого реактора v_a (M^3) рассчитывают по уравнению:

$$v_a = \xi \frac{V_c \tau}{n_p \varphi} \quad (IV. 6)$$

где V_c — заданная объемная производительность по перерабатываемой смеси; ξ — коэффициент запаса производительности реактора, равный 1–1,2; φ — коэффициент заполнения аппарата, равный 0,75–0,9; n_p — принятое число параллельно работающих реакторов.

Реакторы непрерывного действия с мешалками обычно рассчитывают как реакторы смешения по формулам типа (I. 48)–(I. 50), в соответствии с которыми для реакций первого порядка

$$\tau = \frac{C_{A_0} x_A}{u_A^{(C)}} = \frac{x_A}{u_A^{(x)}} \quad (IV. 7)$$

Для процессов с участием жидкой и твердой фаз (например, пропитка носителя, выщелачивание), проводимых в реакторах непрерывного действия с мешалками, важно уметь оценить долю твердых частиц α , покинувших реакционную зону раньше заданного времени τ . Для одиночного реактора расчет проводят по формуле

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{\tau V_c}{v_a}} \quad (IV. 8)$$

Для уменьшения реакционного объема, снижения проскока непрореагировавших частиц, увеличения степени превращения исходных реагентов в каталитических производствах повышенной мощности реакторы непрерывного действия с мешалками последовательно соединяют между собой в батареи или каскады. Преимущества такой организации процесса еще и в том, что к обрабатываемому продукту в определенные реакторы каскада можно непрерывно добавлять необходимые по технологии добавочные компоненты (активаторы, стабилизаторы и др.) и при этом в каж-

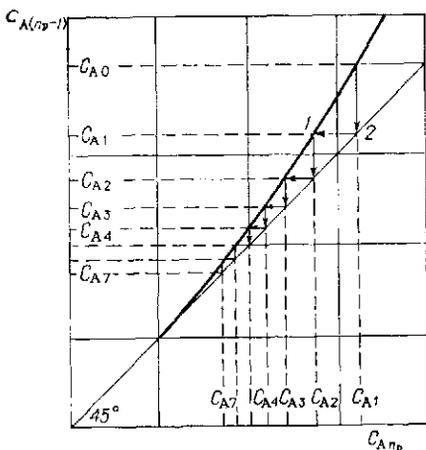


Рис. 81. Графический метод расчета каскада реакторов непрерывного действия с мешалками:

1 — кривая зависимости $C_{A_{n_p-1}} = \varphi(C_{A_{n_p}})$; 2 — прямая с углом наклона 45° .

основного компонента в любых двух последовательно расположенных реакторах (например, n_p и $n_p - 1$):

$$\frac{C_{A_{n_p-1}}}{C_{A_{n_p}}} = 1 + k \frac{v_a}{V_c} C_{A_{n_p}}^{n_p-1} \quad (\text{IV. 10})$$

Предполагается, что k , v_a , V_c известны и постоянны для всех реакторов каскада. Для произвольных значений $C_{A_{n_p}}$ по уравнению (IV. 10) рассчитывают $C_{A_{n_p-1}}$ и строят кривую зависимости $C_{A_{n_p-1}}$ от $C_{A_{n_p}}$ (рис. 81). Затем на графике вычерчивают диагональ под углом 45° , которая символизирует равенство концентраций на выходе из $(n_p - 1)$ реактора и на входе в n_p реактор. Последовательность дальнейших построений для определения числа реакторов в каскаде, а также концентраций контролируемого компонента в любом реакторе при заданных начальной и конечной его концентрациях показана на рис. 81. Число реакторов для обеспече-

нием аппарата поддерживать определенную концентрацию и температуру смеси. Расчет τ проводят по уравнениям типа (IV. 6), (IV. 7) последовательно для каждого реактора.

При выбранном объеме реактора (v_a) и известном их числе в каскаде (n_p) степень превращения для реакций первого порядка можно оценить по уравнению:

$$x_A = 1 - \left(1 - k \frac{v_a}{V_c}\right)^{n_p} \quad (\text{IV. 9})$$

При проведении процессов, описываемых уравнениями типа (IV. 4), каскад реакторов может быть проанализирован с помощью графических методов, рассмотренных в работах [5, 11]. Для расчета используют уравнение, связывающее концентрацию

ния заданного выхода продукта соответствует числу ступенек на графике.

Вероятность преждевременного выноса твердых частиц из каскада или допустимую долю вывода непрореагировавшего (необработанного) материала рассчитывают по формуле

$$\alpha = \left(1 - e^{-\frac{\tau_r}{n_p} \frac{V_c}{v_a}}\right)^{n_p} = \left(1 - e^{-\frac{\tau_r V_c}{\sum v_a}}\right)^{n_p} \quad (IV. 11)$$

где τ_r — технологическое время обработки материала в каскаде реакторов; $\sum v_a$ — суммарный объем реакторов в каскаде.

Для этой же цели используют различные графические зависимости [28], построенные в соответствии с уравнением:

$$n_p v_a = \frac{V_c \tau_r}{\ln \left[1 - \left(\frac{\alpha}{100}\right)^{1/n_p}\right]} \quad (IV. 12)$$

В процессе производства катализатора, организованного по непрерывной схеме с применением каскада реакторов с мешалками, в систему иногда попадает некондиционный продукт. Время $\tau_{кр}$, необходимое для понижения доли такого продукта $\beta_{кр}$ в каскаде до определенного допустимого предела, рассчитывают по формуле [11]

$$\beta_{кр} = e^{-\frac{\tau_{кр}}{\bar{\tau}}} \left[1 + \frac{\tau_{кр}}{\bar{\tau}} + \frac{\tau_{кр}^2}{2\bar{\tau}^2} + \dots + \frac{\tau_{кр}^{n_p-1}}{(n_p-1)! \bar{\tau}^{n_p-1}} \right] \quad (IV. 13)$$

где $\bar{\tau} = v_a/V_c$.

Пропиточные аппараты и машины

Для пропитки носителя, кроме унифицированных реакторов, изготавливаемых машиностроительными заводами, применяют как нестандартные пропиточные реакторы, так и машины периодического, полунепрерывного и непрерывного действия.

Пропиточный реактор непрерывного действия показан на рис. 82.

Основную часть пропиточного раствора подают через штуцеры под решетку, на которой находится слой пропитываемого носителя 3. Скорость движения раствора через носитель поддерживают несколько меньшей, чем критическая скорость взвешивания. Для перемешивания раствора и носителя через коллектор 1 подают воздух или перегретый пар. Обогрев осуществляют с помощью наварных спиральных элементов. Пропиточный раствор сливается через периферийные отверстия 5 в корпусе реактора. Пропиточный раствор непрерывно циркулирует в системе, причем по мере обеднения активными компонентами его корректируют. Ввод носителя и вывод пропитанного полупродукта осуществляют непрерывно небольшими порциями. С этой целью кратковременно подают добавочное

количество пропиточного раствора, необходимое для перевода носителя во взвешенное состояние, и синхронно включают шнековый питатель 8, транспортирующий носитель из бункера 7 в реактор. Пропитанный носитель вместе с раствором сливается через отверстие 5 в желоб 6, и далее суспензия поступает на разделный.

Такая конструкция реактора позволяет избежать трудоемких и длительных операций загрузки и выгрузки носителя, поддерживать постоянную концентрацию пропиточного рас-

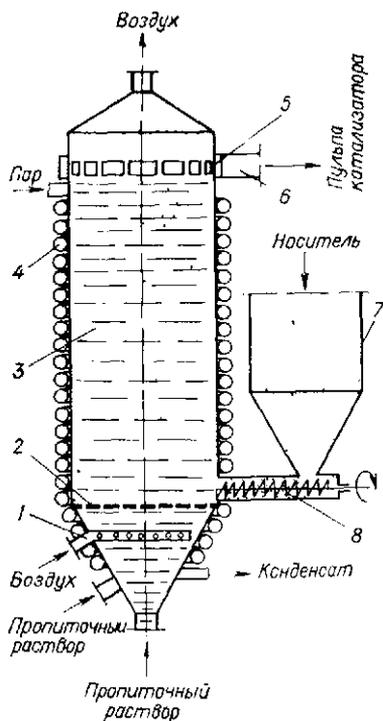
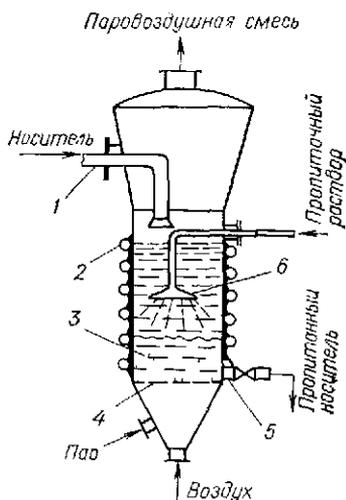


Рис. 82. Пропиточный реактор непрерывного действия:

1 — коллектор для подачи воздуха, 2 — распределительная решетка, 3 — слой носителя, 4 — спиральные нагревательные элементы, 5 — сливные отверстия, 6 — желоб, 7 — бункер, 8 — шнековый питатель.

Рис. 83. Сушильно-пропиточный реактор

1 — пневмотранспортная труба для загрузки носителя, 2 — спиральный нагревательный элемент; 3 — псевдооживленный слой носителя, 4 — решетка, 5 — штуцера для выгрузки носителя, 6 — разбрызгивающее устройство



твора, а следовательно, и резко сократить время пропитки. Для предотвращения попадания большого количества раствора в бункер через шнековый питатель в корпусе питателя устанавливают резиновую обойму, устраняющую неплотности между шнеком и корпусом. Наиболее успешно такие реакторы могут работать при пропитке крупнозернистых сферических носителей с размером гранул не менее 2,5 мм.

Сушильно-пропиточный аппарат (рис. 83) обеспечивает возможность последовательного проведения ряда операций. Он используется в производстве цинкацетатного катализатора.

Носитель — активный уголь — подают в реактор через пневмотранспортную трубу 1. При диаметре реактора примерно 2 м высота слоя носителя 3 составляет 600—700 мм. Для подготовки носителя к пропитке его сушат горячим воздухом, подаваемым под газораспределительную решетку 4. Расход воздуха на 20—30% превышает значение, необходимое для перевода слоя носителя во взвешенное состояние. По окончании сушки через разбрызгивающее устройство 6 подают раствор ацетата цинка. В качестве оживляющего агента используют воздух, нагретый до 120°C. Интенсивное перемешивание носителя обеспечивает равномерную пропитку при высокой интенсивности проведения процесса. Запыленную паровоздушную смесь выводят. Реактор обогревают паром, подаваемым

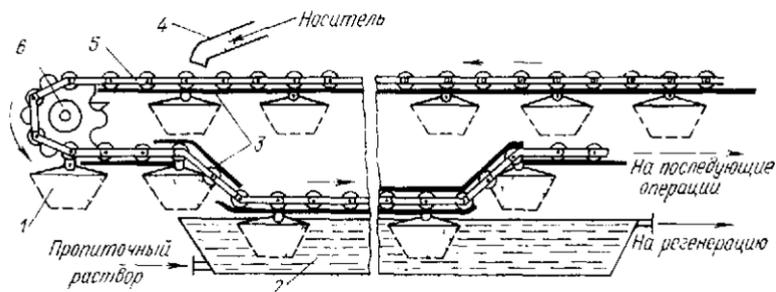


Рис. 84. Конвейерная пропиточная машина:

1 — корзины с носителем, 2 — ванны, 3 — направляющие профили, 4 — загрузочное устройство, 5 — цепь ролика пластинчатая, 6 — приводной механизм.

мым в наварные спиральные элементы 2. После пропитки в этом же реакторе катализатор вызревает; при этом для исключения его подсушивания воздух, подаваемый для псевдоожижения, смешивают с определенным количеством влажного водяного пара. Сушат катализатор горячим воздухом при температуре взвешенного слоя 70—110°C. Перед выгрузкой пропитанный носитель охлаждают сухим холодным воздухом, а затем выгружают через штуцер 5 при псевдоожиженном состоянии катализатора.

Конвейерные пропиточные машины перспективны для применения в крупнотоннажных производствах (рис. 84).

Носитель с помощью загрузочного устройства 4 дозатора загружают в корзины 1, установленные на осях между ролика-пластинчатыми цепями 5. Цепи движутся с помощью приводного механизма 6 и профилей 3, изменяющих направление перемещения роликов цепи и соединенных с ними корзин. При своем движении корзины последовательно опускаются в ванны с пропиточными растворами, при этом продолжительность пропитки определяется скоростью перемещения корзин и длиной ванн. При подъеме корзин раствор стекает в соответствующие ванны. Концентрацию пропиточных растворов поддерживают на постоянном уровне, обеспечивающем оптимальные условия пропитки. В таких пропиточных

машинах можно осуществлять не только пропитку носителя, но и его подготовку, а также последующие операции сушки и прокаливания [29, 30]. Подобные машины применяют в производстве никелевых катализаторов на активном угле или оксиде алюминия.

Аппараты для выпаривания

В производстве катализаторов аппараты для выпаривания применяют в основном для концентрирования используемых в процессе водных растворов солей (например, при приготовлении пропиточных растворов), а также в установках для переработки и обезвреживания сточных вод. При выпаривании в ряде случаев происходит разложение солей слабых кислот с выделением газов, а также изменение степени гидратации молекул и ионов, диссоциация ассоциированных молекул и другие химические реакции.

В малотоннажных производствах для выпаривания можно использовать типовые реакционные аппараты с паровой рубашкой или внутренними теплообменными элементами. В катализаторных производствах большой мощности находят применение выпарные установки непрерывного действия.

В качестве конструкционных материалов применяют углеродистые и кислотостойкие стали. При выпаривании агрессивных растворов аппараты и их элементы выполняют из высоколегированной стали 1X18H10T.

Однокорпусные выпарные установки, состоящие из одиночного аппарата (пары из него не используют), как правило, применяют для повышения концентрации рабочих растворов.

Двухкорпусные выпарные установки широко распространены для упаривания сточных вод с целью выделения из них необходимых компонентов. Они состоят из последовательно соединенных аппаратов, использующих теплоту вторичного пара и, следовательно, являющихся более экономичными. Например, для упаривания раствора сульфата натрия в процессе производства алюмосиликатных носителей и катализаторов применяют двухкорпусную установку, состоящую из выпарных аппаратов с выносной греющей камерой и двух теплообменников для предварительного подогрева раствора. Теплообменники обогревают конденсатом свежего и вторичного пара, образующегося в выпарных аппаратах.

Аппараты погружного горения не имеют нагревательных поверхностей, на которых могут осаждаться соли при выпаривании растворов. В этих аппаратах продукты горения диспергируются в растворе на множество пузырьков, имеющих большую поверхность теплообмена. При температуре газов несколько выше температуры кипения раствора газ в пузырьках насыщается паром. При прохождении пузырьков через слой жидкости происходит ее интенсивное перемешивание, что ускоряет процесс испарения. Выходящую из аппарата парогазовую смесь подают в конденсаторы скрубберного типа.

Аппараты погружного горения позволяют получать концентрированные растворы при более низких расходах теплоты и топлива, чем в аппаратах других конструкций. На рис. 85 показана схема выпарного аппарата с погружным горением природного газа про-

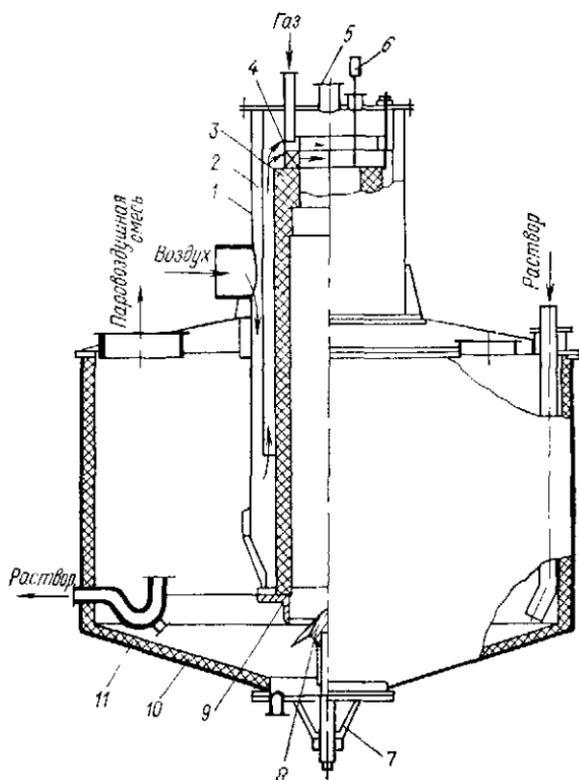


Рис. 85. Выпарной аппарат погружного горения:

1—корпус из воздушной рубашки; 2—воздухонепроницаемый стакан; 3—шамотная футеровка; 4—смесительная камера; 5—смотровое стекло; 6—запальник; 7—регулятор положения газораспределительного конуса; 8—газораспределительный конус; 9—посадка; 10—коррозионно-стойкая футеровка; 11—корпус.

изводительностью до 2500 кг/ч по выпаренной влаге [31]. Расход природного газа составляет 0,07 кг на 1 кг влаги. Недостаток этих аппаратов — возможность засорения растворов сажей.

АППАРАТЫ ДЛЯ СГУЩЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ

В данном разделе рассмотрен выбор оборудования, вопросы расчета и эксплуатации основных аппаратов для процессов отделения твердых веществ от жидкости, применяемых в производстве большинства катализаторов. Готовыми продуктами при разделении могут быть влажные осадки, растворы или те и другие.

Часто разделение проводят в две стадии, сначала для отделения большей части жидкой фазы сгущают суспензию, а затем для обезвоживания осадка его фильтруют, промывают, отжимают и отправляют на последующие операции. Кроме этого, сгустители применяют при противоточной промывке осадков, для улавливания вредных для водоемов частиц твердой фазы из сточных вод или для отделения ценных продуктов (например, оксидов металлов), образовавшихся при очистке сточных вод. Для сгущения суспензий используют отстойники, фильтры-сгустители и гидроциклоны. В качестве фильтрующих аппаратов при производстве катализаторов применяют различные конструкции фильтров как периодического, так и непрерывного действия.

Отстойники-сгустители

Отстойники целесообразно применять в тех случаях, когда суспензия состоит из легко и быстро оседающих частиц твердой фазы. Полидисперсные суспензии также целесообразно предварительно сгущать, так как, чем концентрированнее суспензия, тем более эффективно применение высокопроизводительных фильтров на последующей стадии фильтрования. В катализаторных производствах отстойники часто устанавливают и для очистки сточных вод. В зависимости от свойств суспензии и технологических требований применяют отстойники периодического и непрерывного действия.

Отстойники периодического действия представляют собой обычные сборники с коническим днищем и перемешивающим устройством. После разделения осветленную жидкость сливают, а сгущенную часть или осадок периодически выгружают. Наиболее часто такие отстойники используют, когда осаждению предшествует другой процесс, осуществляемый в тех же аппаратах. Отстойники применяют при скоростях осаждения твердой фазы не менее 0,05 м/ч, что соответствует размеру зерен 5—10 мкм.

Отстойники непрерывного действия снабжены гребковым устройством, при помощи которого шлам перемещается к разгрузочному патрубку, расположенному в центре конусного днища.

В катализаторных производствах применяют одноярусные и многоярусные сгустители с центральным приводом, диаметром от 2 до 18 м и высотой от 1,5 до 4 м. В одноярусном сгустителе суспензию подают в загрузочный стакан, снабженный перфорированным днищем, которое предотвращает взмучивание осадка струей поступающей пульпы. Осветленную суспензию отводят через кольцевой желоб [2, 28]. Сгущенный продукт перемещается с помощью гребков к разгрузочному патрубку, размещенному в центре днища. Уклон днища не превышает 10°.

Расчет отстойника ввиду сложного характера движения жидкости носит, как правило, приближенный характер [2]. Площадь отстойника $S_{отст}$ подбирают так, чтобы средняя скорость движения вверх осветленной жидкости была бы заведомо ниже средней ско-

рости осаждения частиц твердой фазы, определяемой экспериментально при опытах с суспензиями различной концентрации.

Расчет $S_{отст}$ (m^2) можно проводить по формуле

$$S_{отст} = 1,33V_{ж} \frac{C_2 - C_1}{\omega_0 C_2} \quad (IV. 14)$$

где $V_{ж}$ — расход осветленной жидкости, m^3/c ; C_1 , C_2 — содержание твердой фазы в исходной суспензии и сгущенном продукте соответственно, % (масс); ω_0 — скорость осаждения твердых частиц, m/c .

Скорость стесненного осаждения (m/c) рассчитывают по уравнению [32]

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{g d_3 (\rho_{тв} - \rho_{ж})}{\xi \rho_{ж}}} \left[\sqrt{20,25 C_3^2 + (1 - C_3)^3} - 4,5 C_3 \right] \quad (IV. 15)$$

где ξ — коэффициент сопротивления, зависящий от режима осаждения; C_3 — концентрация твердых частиц в суспензии, % (об.).

Для ламинарного режима ($Re < 2,0$)

$$\xi = 24/Re \quad (IV. 16)$$

Для переходного режима ($2,0 < Re < 500$)

$$\xi = 18,5/Re^{0,6} \quad (IV. 17)$$

Для турбулентного режима ($Re > 500$)

$$\xi = 0,41 \quad (IV. 18)$$

Здесь

$$Re = \frac{\omega_0 d_3 \rho_{ж}}{\mu_{ж}}$$

Общая высота отстойника

$$H = h_{ос} + h_{сг} + h_m = h_{ос} + \frac{G_{тв}}{C_2} + 0,082 \sqrt{S_{отст}} \quad (IV. 19)$$

где $h_{ос}$ — высота зоны свободного осаждения, $h_{ос} = 0,45 \div 0,75$ м; $h_{сг}$ — высота зоны сгущения; h_m — высота зоны расположения лопастей мешалки; $G_{тв}$ — количество твердой фазы, осаждающейся в единицу времени ($\tau = 1$ ч) на единице свободной поверхности отстойника.

Гидроциклоны

Гидроциклоны в катализаторных производствах применяют как для классификации суспензий с размером частиц не менее 10 мкм при соотношении Т:Ж = 0,01 ÷ 0,33, так и для их сгущения. Простота конструкции и эксплуатации, малые габариты, высокая удельная производительность, отсутствие движущихся частей обуславливают широкий возможности применения гидроциклонов.

Суспензию подают в гидроциклон по питающему патрубку 1, расположенному по касательной к корпусу 3 (рис. 86). Движение

суспензии в гидроциклоне характеризуется не только основным тангенциальным, но и радиальными, вертикальными и циркуляционными потоками [2, 28, 33]. Осветленную жидкость, которая может содержать и мелкие (обычно менее 5 мкм) частицы, выгружают через верхний сливной патрубок 2. Через нижнюю разгрузочную насадку 4 выводят гущенную суспензию. Коническая часть гидроциклона имеет угол конусности 30—40°.

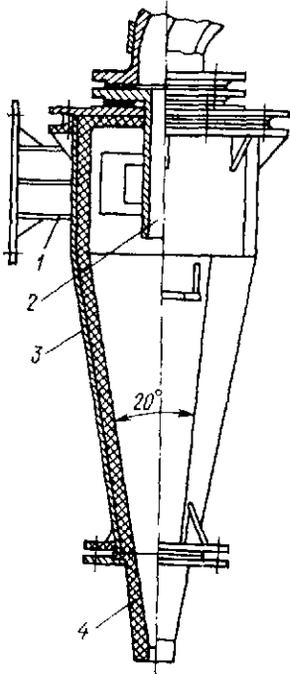


Рис. 86. Гидроциклон: 1 — питающий патрубок; 2 — сливной патрубок; 3 — корпус; 4 — разгрузочная насадка.

Одной из важнейших характеристик работы гидроциклона является максимальный размер зерен $d_{з. макс}$ уходящих в верхний слив (диаметр граничного зерна). Крупность зерен, отделяемых в гидроциклоне, зависит от соотношений геометрических размеров гидроциклона, производительности и плотности твердой и жидкой фаз [33, 34].

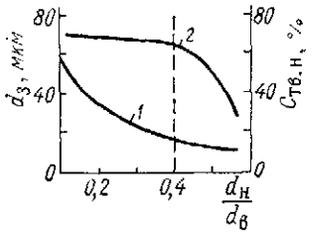


Рис. 87. Зависимость диаметра граничного зерна $d_з$ (кривая 1) и содержания твердой фазы в нижнем сливе $C_{тв.н}$ (кривая 2) от соотношения между диаметрами нижнего ($d_н$) и верхнего ($d_в$) сливных патрубков.

Технологический расчет сводится к определению производительности и разделяющей способности гидроциклона

$$d_{з. макс} = \frac{1,33d_n^2}{\sqrt{g(\rho_{тв} - \rho_{ж})hV_c}} \left(\frac{d_в}{D_a}\right)^{0,61} \quad (IV. 20)$$

где d_n — диаметр питающего патрубка, м; h — высота гидроциклона, м; $d_в$ — диаметр верхнего сливного патрубка, м.

Производительность циклона (м³/ч) можно оценить по уравнению

$$V_c = k_1 D_a d_n \sqrt{\Delta P} \quad (IV. 21)$$

где k_1 — коэффициент (для гидроциклонов диаметром $D_n = 0,125 \div 0,6$ м с углом конусности 38° $k_1 = 1$); d_n — диаметр нижнего разгрузочного патрубка, м; ΔP — разность давлений между питающим и сливным патрубками, Па.

Характерная зависимость диаметра граничного зерна и содержания твердой фазы в нижнем сливе $C_{тв.н}$ от соотношения d_n/d_b показана на рис. 87 [28].

Расход энергии при работе гидроциклонов составляет от 400 Дж на 1 м^3 суспензии для крупных циклонов до 2000 Дж/ м^3 для мелких аппаратов, работающих под большим давлением.

Фильтры

Разделение суспензии с применением фильтров является неотъемлемой операцией многих катализаторных производств. Различные конструкции фильтров применяют для отделения из суспензий основной части влаги перед формовкой или сушкой полупродуктов и катализаторов, для промывки осадка путем фильтрования через них воды или другой промывной жидкости, для сгущения разбавленных суспензий, для улавливания твердых частиц из растворов.

Выбор фильтров обусловлен главным образом свойствами суспензий и осадков (наряду с требованиями технологии), важнейшими из которых являются содержание твердой фазы в суспензии, средний размер частиц, агрессивность жидкой фазы, ее вязкость, удельное сопротивление, сжимасмость, консистенция и адгезионные свойства осадков. Из технологических факторов на выбор фильтров оказывают влияние качество промывки и влагосодержание осадка, мощность производства и, как правило, связанная с ней периодичность или непрерывность основных операций, а также температура фильтрования. Немаловажна и стоимость основного и вспомогательного оборудования, используемого при фильтровании.

Содержание твердой фазы в различных суспензиях, получаемых в катализаторных производствах, как правило, находится в пределах от 0,5 до 700 г/л и сказывается главным образом на толщине осадка, образующегося за определенное время на поверхности фильтрующей перегородки. В то же время толщина осадка, получаемого за время цикла фильтрования, во многом обуславливает возможность применения того или иного типа фильтра, так как для каждой конструкции фильтра осадок с фильтрующей поверхности снимается лишь при достижении определенной минимально допустимой толщины.

Для различных конструкций наименьшая толщина слоя на фильтрах колеблется от 3 до 20 мм.

Фракционный состав, дисперсность суспензии и вязкость жидкой фазы при прочих равных условиях влияют на скорость осаждения твердых частиц и определяют возможность использования различных конструкций фильтров. Совокупное влияние концентрации суспензии, фракционного состава и плотности частиц,

вязкости, плотности жидкой фазы и ряда других факторов определяет фильтруемость суспензии, измеряемую толщиной осадка, полученного за единицу времени при определенной движущей силе фильтрования и отсутствии заметного проскока частиц.

Фильтруемость определяют испытанием суспензии в лабораторных условиях при вакууме $8 \cdot 10^{-4}$ Па [35]. Для оценки фильтруемости суспензий, используемых в катализаторных производствах, можно предложить условную пятибалльную систему:

Толщина осадка за					
1 мин, см	10	1--10	0,1--1	0,1	Осадок не заметен
Балл	5	4	3	2	1

При работе с суспензиями, имеющими балл фильтруемости 5 (как правило, эти суспензии содержат более 25% твердой фазы, имеют незначительную вязкость жидкой фазы и размер частиц твердой фазы до 0,1 мм), целесообразно их предварительное сгущение методом отстаивания с последующим фильтрованием на различных вакуум-фильтрах. Для суспензий с фильтруемостью 4 и 3 балла (обычно они содержат 1—25% твердой фазы с размерами частиц менее 0,01 мм) можно использовать фильтры, работающие под вакуумом без предварительного сгущения. Однако для суспензий с баллом фильтруемости 3 удельная производительность вакуум-фильтров резко падает, и более рационально использовать фильтры, работающие под давлением. Для всех трех групп суспензий могут быть применены как фильтры непрерывного действия, так и периодического. Конкуренспособным оборудованием для разделения суспензий с баллом 4 являются центрифуги. Для фильтрования суспензий с баллом фильтруемости 2 (характерная особенность: низкая концентрация твердой фазы — до 5% при размерах частиц 5—10 мкм) можно рекомендовать фильтры периодического действия, так как скорость образования осадка при использовании фильтров непрерывного действия мала для получения необходимой минимальной его толщины за сравнительно короткий период фильтрования. С целью повышения удельной производительности часто используют фильтры, работающие под давлением.

Если разбавленная суспензия с концентрацией твердой фазы менее 1% содержит гелеобразные коллоидные частицы (например, пропиточный раствор, подаваемый на регенерацию в производстве ванадиевого катализатора КС на алюмосиликатном носителе), ее фильтруемость обычно соответствует баллу 1. Фильтровать такую суспензию необходимо на фильтрах с намывным слоем вспомогательного вещества.

Требования к влагосодержанию осадка определяются в основном технологией его последующей обработки. Если осадок после промывки поступает на следующую операцию для смешения с другим компонентом, находящимся в жидком состоянии, то целесообразно использовать фильтры с гидросъемом осадка. При этом влажность осадка перед съемом строго не лимитируют, а для гидроудаления используют жидкость, применяемую в последующей

операции. Если по технологическим условиям промывка не обязательна, то перед гидросъемом осадка должна быть предусмотрена возможность его отжима.

В работах [34—36], посвященных процессам фильтрования, приведены рекомендации по выбору фильтров в зависимости от свойств суспензии и технологических требований, предъявляемых к фильтрату и осадку. Приводимая ниже табл. 9, составленная на основе обобщения литературных данных и опыта применения фильтров в катализаторных и других производствах, предназначена для облегчения предварительного выбора фильтров отечественного производства. При этом окончательный вывод о рациональности использования конкретного типа фильтра делают после анализа совокупности свойств суспензии, осадка, полученных по данным лабораторных исследований и технологических условий фильтрования.

Выбор фильтровальных перегородок часто оказывает решающее влияние на производительность и качество фильтрования. При этом необходимо соблюдать два противоречивых требования: перегородка должна обладать высокой задерживающей способностью и иметь при этом минимальное гидравлическое сопротивление. Кроме того, перегородка должна легко отделяться от осадка, т. е. обладать минимальной адгезией к фильтруемому материалу, быть достаточно прочной и устойчивой к воздействию суспензии, воды или другой промывной жидкости.

В работах [35—37] описано большое число существующих и применяемых в настоящее время фильтровальных перегородок. Ниже рассмотрены лишь наиболее типичные перегородки и приведены некоторые указания по их выбору [38, 39]. Задерживающая способность перегородки определяется минимальным размером частиц, которые могут задерживаться тканью при испытаниях в стандартных условиях [35, 40].

Стойкость синтетических фильтровальных тканей в различных агрессивных средах представлена в табл. 10 и на рис. 88.

При выборе фильтровальных тканей следует учитывать, что адгезия осадка к синтетическим материалам намного меньше, чем к шерстяным или хлопчатобумажным. Поэтому при использовании синтетических тканей упрощается съем отжатого осадка. Регенерацию таких фильтрующих перегородок также осуществляют значительно проще и качественнее.

В настоящее время промышленность выпускает свыше 550 типоразмеров фильтров и, естественно, лишь немногие из них нашли

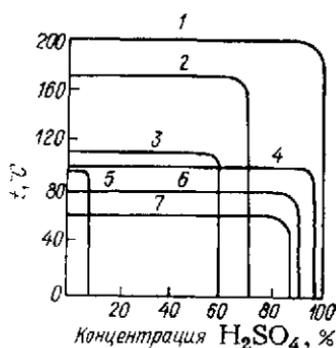


Рис. 83. Поле стойкости фильтровальных тканей в растворах серной кислоты:

1 — фторлон; 2 — лавсан; 3 — нитрон; 4 — полипропилен; 5 — капрон; 6 — поливинилхлорид; 7 — хлорин.

Стойкость синтетических фильтровальных тканей в агрессивных средах
(в данной среде: плюс — устойчива, минус — неустойчива)

Среда	Концентрация, % (масс.)	Температура, °С	Ткани				
			капрон	лавсан	нитрон	фторлон	хлорин
NaOH, KOH	0,5—5	20	+	+	+		+
	0,5—5	100	+	+	+		—
	5—80	20	—	—	—		+
	5—80	100	+	—	—		—
HCl HNO ₃	5—34	20	—	+		+	+
	5—70	20	—	+		+	+
	79—94	20	—	—		+	+

широкое применение в катализаторных производствах. Ниже приведено описание конструкций, принципа действия и основных особенностей эксплуатации некоторых типичных фильтров, используемых в производстве катализаторов.

Нутч-фильтры в связи со сравнительно небольшими площадями поверхности фильтрования (до 4 м²) применяют лишь в малотоннажных производствах для фильтрования крупнозернистых суспензий, когда требуется тщательная отмывка осадка от незначительных примесей, а осадок идет на дальнейшую переработку в жидкую среду. При этом его выгрузку можно организовать путем смыва жидкостью, в которой далее обрабатывают твердую фазу. На нутч-фильтрах возможна и нейтрализация осадка. Корпус, крышку и решетку фильтра изготавливают из различных коррозионностойких в данной среде материалов. Эти элементы, а также мешалку несложно покрыть защитными материалами — эмалью, пластмассой или резиной, что выгодно отличает нутч-фильтры от других типов фильтровального оборудования. Однако низкая производительность, сложность механизации разгрузки осадков в отжатом состоянии ограничивает применение нутч-фильтров в производствах с мощностью, превышающей 100 т катализатора в год.

Барабанные вакуум-фильтры в катализаторных производствах применяют для фильтрования и обезвоживания хорошо фильтрующихся суспензий с концентрацией твердой фазы от 50 до 500 г/л и размером частиц 5—100 мкм. При работе с сильно разбавленными или полидисперсными суспензиями, содержащими частицы с большой скоростью осаждения, эффективность использования барабанных фильтров недостаточна. Выпускают фильтры с площадью поверхности фильтрования от 1 до 85 м². Главным рабочим элементом фильтра (рис. 89) является ичейковый барабан 1, на перфорированную поверхность которого последовательно натянуты и закреплены слои крупной и мелкой сеток. На поверхность последней укладывают фильтрующую ткань 2. Для фильтров в кислотостойком исполнении вместо проволочных сеток используют специальные

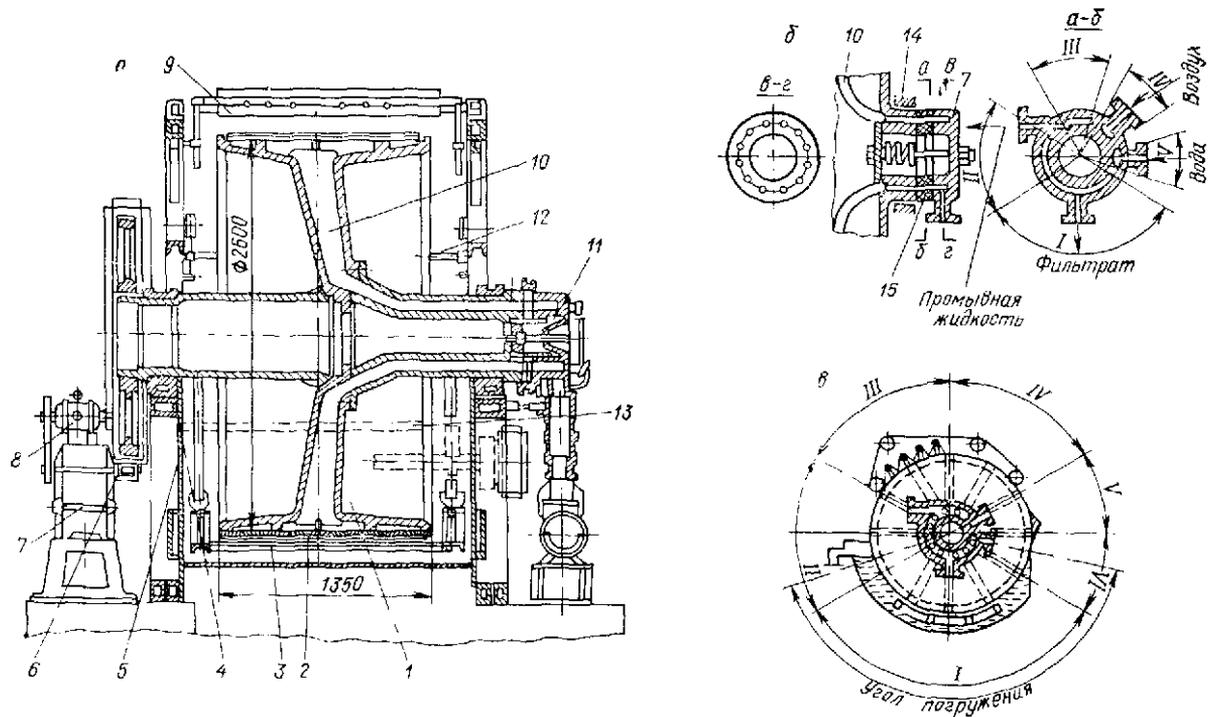


Рис. 89. Продольный разрез (а), распределительная головка (б) и схема действия (в) барабанного фильтра:

1—звездочный барабан; 2—фильтрующая ткань; 3—маятниковая мешалка; 4—подшипники; 5—корыто; 6—шестерни; 7—редуктор; 8—электро-двигатель; 9—приспособление для промывки; 10—трубка; 11—распределительная головка; 12—устройство для заглаживания трещины; 13—пож; 14—панфа; 15—распределительное кольцо.

полиэтиленовые матрицы. Внутренняя полость барабана разделена продольными перегородками на отдельные ячейки. При помощи распределительной головки ячейки через трубки сообщаются с линиями вакуума (при фильтровании, промывке и сушке осадка), сжатого воздуха (при сьеме осадка и продувке ткани) и регенерирующей жидкости (при регенерации ткани).

При вращении барабана каждая точка на его поверхности проходит несколько зон: I — фильтрования, характеризующуюся образованием и ростом осадка; II — первого обезвоживания, при котором происходит вытеснение воздухом жидкой части суспензии из пор осадка; III — промывки (из форсунок на осадок подают промывную жидкость); IV — второго обезвоживания, при котором просасываемый воздух вытесняет остатки промывной жидкости (фильтрат и промывную жидкость после операций собирают в отдельные сборники); V — удаления осадка (осадок под действием сжатого воздуха разрыхляется и частично отстает от ткани; затем его снимают ножом и подают на последующую обработку); VI — регенерации ткани с помощью сжатого воздуха или регенерирующей жидкости.

Возможность применения барабанных фильтров определяется в основном отношением времени фильтрования, промывки и обезвоживания, которое сохраняется для каждой конструкции фильтра при любой скорости вращения барабана. Учитывая, что для фильтров общего назначения угол фильтрования лежит в пределах $107\text{--}135^\circ$, угол промывки составляет $50\text{--}90^\circ$, а вторую просушку осуществляют на дуге с углом $15\text{--}30^\circ$, соотношения длительностей соответствующих операций равны $1 : (0,6\text{--}0,8) : (0,1\text{--}0,25)$. Таким образом, если осадок требует тщательной промывки или обезвоживания, применение барабанных фильтров общего назначения не всегда приемлемо.

Из других факторов, ограничивающих целесообразность использования барабанных вакуум-фильтров, следует отметить высокую скорость осаждения твердых частиц суспензии, при которой происходит интенсивное ее сгущение на дне корыта, а также малую скорость образования осадка при работе с разбавленными или тонкодисперсными суспензиями, не позволяющими получить осадок толщиной более 5 мм за один цикл фильтрования. Фильтры, выпускаемые отечественным машиностроением, преимущественно оборудованы ножевым устройством для съема осадка. Для катализаторных производств с относительно невысокой мощностью выпускаются фильтры, все детали которых, соприкасающиеся с перерабатываемым продуктом, изготовлены из поливинилхлорида или покрыты кислотостойкой резиной. При площади поверхности фильтрования 1 м^2 производительность таких фильтров по фильтрату составляет $100\text{--}4000\text{ л}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$, а по сухому веществу — $50\text{--}100\text{ кг}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$; влажность осадка равна $40\text{--}80\%$.

Листовые фильтры применяют при производстве катализаторов, главным образом для осветления тонкодисперсных суспензий при небольшой концентрации твердой фазы. При этом осадок, как

правильно, выгружают гидравлическим способом. Из-за значительной доли пассивного объема в фильтре, находящегося ниже фильтрующих элементов, суспензия не может быть полностью дофильтрована при переходе от режима фильтрации к режиму промывки или отжима осадка воздухом. Поэтому суспензию перед промывкой или отдувкой сливают в добавочные емкости. Это приводит к заметному усложнению схемы по сравнению с другими конструкциями фильтров, позволяющих отфильтровывать суспензию без остатка и имеющих ту же область применения (например, друк-фильтры с мешалкой). Кроме того, затруднен точный учет промежуточных продуктов фильтрации, подаваемых на последующие стадии переработки. Следовательно, применение листовых фильтров рационально для средне- и крупнотоннажных производств, т. е. когда необходимы большие поверхности фильтрации при максимальной компактности их размещения. При фильтрации высокодисперсных труднофильтрующихся суспензий для достижения большей чистоты фильтрата применяют вспомогательные вещества, позволяющие получать намывной слой. При повышенных требованиях к чистоте осадка использовать такие вещества не рекомендуется.

Неэффективно применять листовые фильтры для грубодисперсных суспензий, содержащих частицы размером более 20 мкм, так как в этом случае образуется осадок, легко сползающий с вертикально расположенной фильтрующей поверхности.

По конструкции листовые фильтры разделяют на *вертикальные* и *горизонтальные* (по расположению цилиндрического корпуса фильтра) (рис. 90).

Главным рабочим элементом фильтров, независимо от их конструкции, является блок фильтрующих элементов, погруженный в герметизированный корпус. В вертикальных листовых фильтрах, имеющих большее распространение, суспензия поступает в корпус под давлением до 0,4 МПа. Фильтрат проникает в пространство между двумя перегородками фильтрующего элемента 3 и через щель на поверхности обода и соединительные патрубки выводится в коллектор 6. Осадок накапливается на наружной поверхности фильтрующих элементов и периодически смывается с помощью механизма гидрослива.

Типичный полный цикл работы листового фильтра с гидровыгрузкой осадка состоит из следующих операций:

- 1) заполнение корпуса фильтра суспензией;
- 2) фильтрация суспензии с непрерывной подачей ее из суспензатора и отводом фильтрата или до момента образования осадка требуемой толщины, или до достижения заданного сопротивления осадка, или до истечения определенного расчетного времени фильтрации;
- 3) эвакуирование неотфильтрованной суспензии сжатым воздухом;
- 4) заполнение фильтра промывной жидкостью;
- 5) промывка осадка с непрерывной подачей промывной жидкости под давлением;
- 6) эвакуирование промывной жидкости сжатым воздухом с одновременным отжимом осадка;
- 7) отдувка и гидрослив осадка;
- 8) удаление образовавшейся суспензии,

Листовые вертикальные фильтры изготавливают с площадью поверхности фильтрации от 1 до 125 м². Эти фильтры имеют устройства для механизированной разгрузки и автоматическое или полуавтоматическое дистанционное управление.

Рамные фильтр-прессы периодического действия широко применяют в малотоннажных катализаторных производствах для разделения труднофильтрующихся суспензий с высоким удельным сопротивлением при необходимости тщательной промывки осадка и

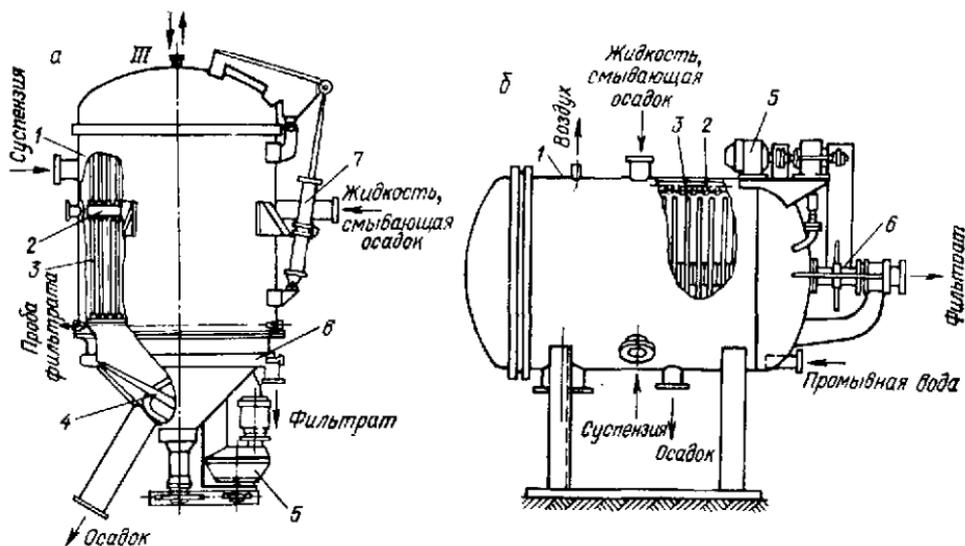


Рис. 90. Листовые фильтры — вертикальный с гидроудалением осадка (снабжен мешалкой) (а) и горизонтальный с гидроудалением осадка при вращении дисков (б):

1 — корпус, 2 — устройство для подачи сливной жидкости; 3 — фильтрующий элемент; 4 — спиралевидная мешалка — разгрузчик; 5 — электропривод вращения мешалки или дисков; 6 — коллектор для выхода фильтрата; 7 — гидроцилиндр подъема крышки.

последующего его отжима, а также тогда, когда нежелательны или недопустимы «мертвые» объемы суспензий, остающиеся в листовых или патронных фильтрах. Недостатки фильтра, связанные с трудоемкостью операций его разборки, разгрузки и сборки, меньше проявляются при работе с малоконцентрированными суспензиями. Возможность дополнительного обезвоживания осадка продувкой сжатым воздухом позволяет получать осадки с низкой (по сравнению с другими типами фильтров) влажностью. При фильтровании токсичных или агрессивных суспензий применение фильтр-прессов недопустимо.

Работа фильтр-пресса (рис. 91) состоит из последовательных операций сборки и зажима комплекта плит и рам, фильтрования суспензии, промывки и отжима осадка, разборки и разгрузки фильтра. Следует отметить, что неравномерность осадка по

толщина и неоднородность по структуре обуславливают необходимость повышенного удельного расхода промывной жидкости по сравнению с фильтрами с горизонтальной фильтрующей поверхностью

Главным недостатком фильтр прессы является трудоемкость ручной выгрузки осадка (сборка и разборка плит и рам в настоящее время механизированы). Однако в ряде случаев удается подобрать материал фильтровальной ткани обладающей малой адгезией к осадку и осуществить механизированный сброс осадка при простом раздвигании рам

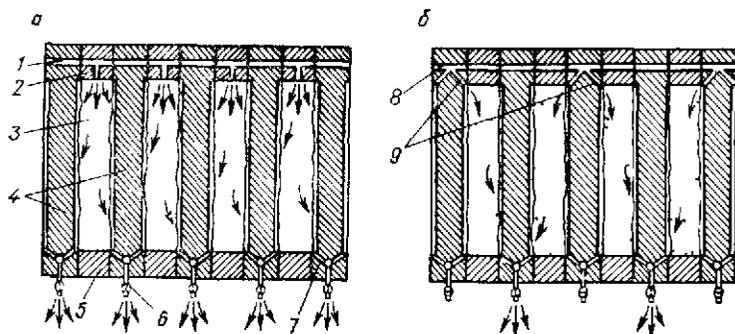


Рис 91 Схема фильтрации (а) и промывки (б) на рамном фильтр-прессе
1—средний канал для прохода суспензии 2—каналы 3—пространство между двумя плитами 4—плиты 5—рамы 6—канал 7—канал для отвода фильтрата и промывной жидкости, 8—боковой канал для прохода промывной жидкости

Простота и большая компактность рамных фильтр прессов делают их во многих случаях конкурентноспособными с другими механизированными фильтрами, как правило, значительно более сложными и дорогими

Автоматические камерные фильтр-прессы с горизонтальными плитами (ФПАКМ) предназначены для фильтрации суспензий, содержащих от 5 до 600 г/л твердых частиц размером не более 3 мм, при 5–80 С и условия что суспензия может транспортироваться по трубам диаметром 25 мм. Высокое давление фильтрации (до 15 МПа) позволяет успешно использовать фильтр для разделения суспензий, образующих сжимаемые осадки с высоким гидравлическим сопротивлением

Для работы в щелочных или нейтральных средах детали фильтр прессов соприкасающиеся с растворами изготавливают из углеродистой стали, для работы в кислых средах - из стали 1Х18Н10Т, для работы в других агрессивных средах — из титана. Устройство фильтр прессы ФПАКМ показано на рис 92

Фильтр пресс работает следующим образом. При неподвижной фильтровальной лебке сближают плиты, автоматически открывают клапаны подачи суспензии и выхода фильтрата и проводят фильтрацию. Затем при получении осадка заданной толщины или

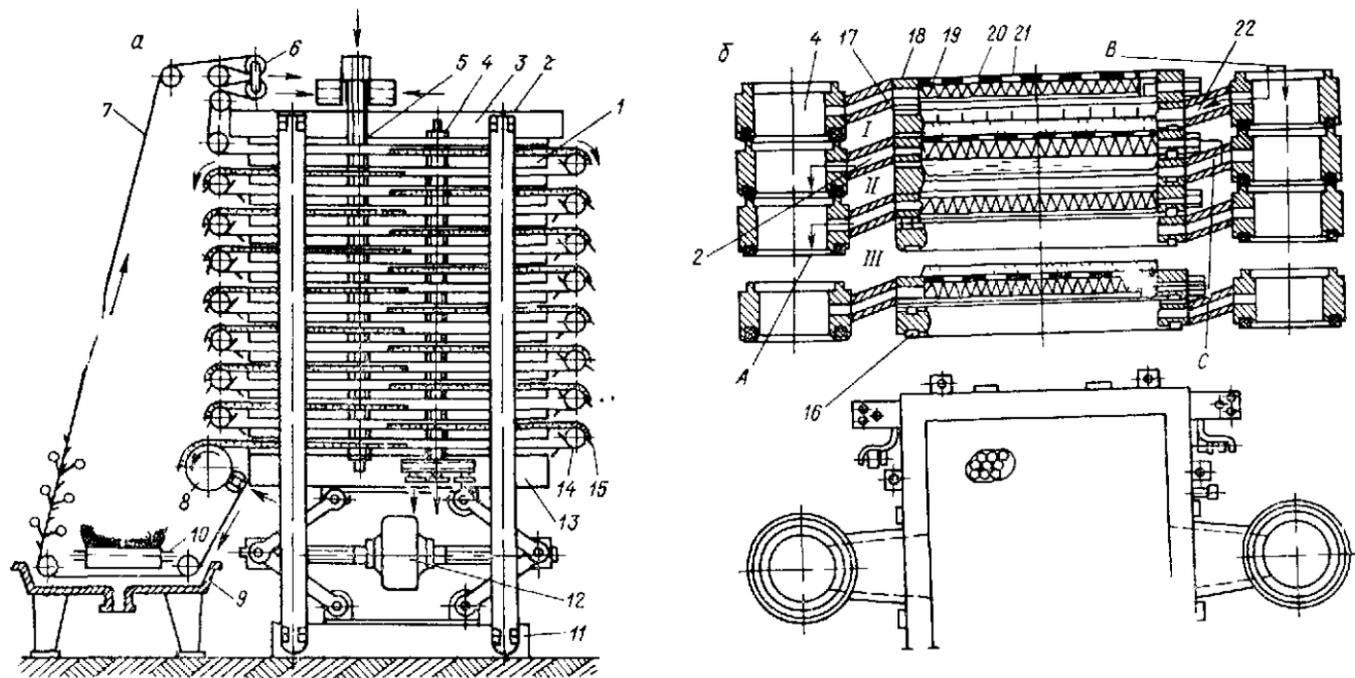


Рис 92 Автоматический фильтр пресс ФПАКМ (а) и промежуточные фильтровальные плиты к нему (б)

I—фильтрация *II*—отжим (просушка), *III*—выгрузка осадка *A*—отвод фильтрата *B*—подача суселен и промывной жидкости и воздуха *C*—подача воды на диафрагму

1—фильтровальные плиты *2*—стойка *3*—верхняя опорная плита *4*—коллектор отвода *5*—коллектор подачи *6*—лат. жное устройство *7*—фильтровальная ткань *8*—приводное устройство *9*—камера регенерации, *10*—транспортер *11*—нижняя опорная плита *12*—электромоторный привод, *13*—прижимная плита *14*—розики *15*—нож для сема осадка, *16*—уплотнительный диск *17*—рамба *18*—пята *19*—перфорированный лист, *20*—спираль *21*—диафрагма *22*—дрезняная трубка

сопротивления осуществляют его промывку и отдувку воздухом. При этом фильтрат, промывную жидкость и воздух отводят по дренажным трубкам 22 в коллекторы 4. При подаче воды под давлением в пространство над диафрагмой 21 последняя прогибается, при этом происходит отжим и прессование осадка. По окончании всех технологических операций плиты опускают и при передвижении ткани осадок сбрасывается с помощью ножей 15 на транспортер. Одновременно в камеру регенерации подают воду для промывки и чистки ткани.

Продолжительность общего цикла фильтрования составляет 3—20 мин. Управляется фильтр полуавтоматически или автоматически. Рассмотренный фильтр имеет наиболее высокие технические показатели работы — развитую удельную поверхность фильтрования, хорошую регенерацию фильтровальной ткани, экономичную промывку, низкое конечное влагосодержание осадка и др. Недостатки — сравнительная сложность, высокая стоимость изготовления и быстрый износ фильтрующей ленты, обуславливающий необходимость применения специальных тканей.

Технологический расчет фильтров базируется на законах капиллярной гидравлики. В работах [2, 36] предложены различные методы расчета производительности фильтров, времени фильтрования. Для фильтрования с образованием осадка, которое наиболее характерно для катализаторных производств, уравнение кинетики процесса представляют в виде

$$\frac{dv}{Sd\tau} = \frac{\Delta P}{\mu \left(\frac{R_{уд.ос} v'_{ос} v}{S} + R_n \right)} \quad (IV. 22)$$

где v — объем полученного фильтрата, m^3 ; S — площадь поверхности фильтрования, m^2 ; τ — продолжительность фильтрования, s ; μ — вязкость фильтрата, $Pa \cdot s$; $v'_{ос}$ — объем осадка на единицу объема фильтрата, m^3 ; $R_{уд.ос}$ — удельное сопротивление осадка, m^{-2} ; R_n — сопротивление фильтрующей перегородки, m^{-1} ; ΔP — перепад давления при фильтровании, Pa .

При фильтровании в режиме постоянного перепада давления из уравнения (V.22) получают

$$\tau = \frac{\mu R_{уд.ос} h_{ос}^2}{2 \Delta P v'_{ос}} + \frac{R_n \mu h_{ос}}{\Delta P v'_{ос}} \quad (IV. 23)$$

где $h_{ос}$ — толщина слоя осадка, m .

В случае режима с постоянной скоростью фильтрования ($u = \frac{dv}{S d\tau} = const$) расчетное уравнение принимает вид:

$$\tau = \frac{\mu R_n h_{ос}}{\Delta P v'_{ос}} + \frac{\mu R_{уд.ос} h_{ос}}{\Delta P v'_{ос}} \quad (IV. 24)$$

Как правило, значения $R_{ц}$, $R_{уд. ос.}$, $v'_{ос}$ определяют экспериментально. Лабораторные методы оценки свойств суспензий, осадков и фильтровальных перегородок описаны в работах [35, 36].

Выбор оптимального режима работы фильтра и наиболее точный расчет производительности обычно производят, исходя из значений скоростей фильтрования, промывки и отдувки. Эти значения получают на модельных фильтровальных установках, имитирующих основные условия выполнения отдельных операций цикла. Различные параметры, характеризующие работу промышленных фильтров, рассчитывают на основе соответствующих констант, полученных при фильтровании на лабораторных моделях [35, 41].

Методы расчета фильтров непрерывного действия подробно рассмотрены в работах [2, 36, 42]. При определении оптимального режима работы промышленного фильтра периодического действия необходимо выбрать правильное соотношение длительности основных (фильтрование, промывка, обезживание) и вспомогательных (подготовка фильтра, загрузка суспензий и выгрузка осадка) операций, обуславливающее оптимальную продолжительность цикла работы фильтра, при которой достигается максимальная производительность.

Исходя из опыта эксплуатации фильтров и анализа основных закономерностей фильтрования можно рекомендовать [36]:

1. При незначительном сопротивлении фильтрующей перегородки по сравнению с сопротивлением осадка максимальная производительность достигается при равенстве длительности основных и вспомогательных операций ($\tau_{осн.} = \tau_{всп.}$). При отсутствии промывки и отдувки объем фильтрата, получаемый за один цикл фильтрования, можно рассчитать по уравнению:

$$v_{ц} = \sqrt{\frac{2 \Delta P \tau_{осн}}{\mu R_{уд. ос} v'_{ос}}} \quad (IV. 25)$$

2. При сопротивлении фильтрующей перегородки, соизмеримом с сопротивлением осадка, наибольшая производительность обеспечивается при $\tau_{осн.} > \tau_{всп.}$. Если продолжительность основных операций определяется только длительностью набора осадка (промывка и отдувка отсутствуют), то оптимальное значение $\tau_{осн.}$ можно рассчитать по уравнению:

$$\tau_{осн.} = \tau_{всп.} + 2 \sqrt{\frac{\mu R_{ц}^2 \tau_{всп.}}{2 \Delta P R_{уд. ос} v'_{ос}}} \quad (IV. 26)$$

Если за критерий оптимальности работы фильтра принять минимум эксплуатационных затрат, то экономически выгоден такой режим фильтрования, при котором $\tau_{осн.}/\tau_{всп.} = 4 \div 6$.

3. При любом сопротивлении перегородки для достижения максимальной производительности следует получать за цикл одинаковый объем фильтрата и заканчивать операцию фильтрования при одной и той же толщине осадка, причем оба показателя

рассчитывать при условии, что $R_n = 0$. Для цикла, включающего промывку, оптимальную толщину получаемого осадка и объем фильтрата можно рассчитать по более сложным эмпирическим уравнениям [35, 36, 42], учитывающим конкретные условия производственного процесса и конструктивные особенности фильтров. Например, для цикла, состоящего из операций фильтрования и промывки, с учетом сопротивления R_n рекомендовано [36] уравнение для определения толщины осадка, соответствующей максимальной производительности фильтра

$$h_{ок} = \sqrt{\frac{2 \Delta P'_{oc} \tau_{всп}}{\mu R_{y.l. oc} (1 + 2v'_{oc} A)}} \quad (IV. 27)$$

где

$$A = \frac{\lg(C_{п. ж} / C_{ф})}{K} \frac{\mu_{п. ж}}{\mu}$$

$C_{п. ж}$ и $C_{ф}$ — концентрация растворенного вещества в промывной жидкости и фильтрате соответственно; K — постоянная, зависящая от свойств осадка и промывной жидкости; $\mu_{п. ж}$ — вязкость промывной жидк.

4. Для увеличения максимальной производительности по осадку следует увеличить концентрацию суспензии, при этом оптимальное значение времени фильтрования и производительности по фильтрату снижается.

Аппараты для промывки осадков

Промывка крупнозернистых осадков с размером частиц более 50 мкм обычно проводится на стандартных фильтрах периодического и непрерывного действия двумя принципиально различными способами:

- а) непосредственно на фильтре путем пропускания через осадок промывной жидкости (метод вытеснения);
- б) разделением суспензии, полученной после смешения осадка с промывной жидкостью (метод разбавления).

Промывку выполняют в одну или несколько ступеней. *Одноступенчатую промывку* осуществляют на фильтрах периодического и непрерывного действия только методом вытеснения. *Многоступенчатую промывку* проводят на фильтрах периодического действия методом разбавления, а на фильтрах непрерывного действия — обоими. Обычно такую промывку организуют по противоточной схеме. Методы расчета процесса многоступенчатой промывки описаны в работах [35, 36, 43].

Промывку мелкодисперсных суспензий с размером частиц менее 20 мкм целесообразно проводить на оборудовании, предусматривающем разрушение структуры осадка. Применение для таких суспензий стандартного фильтрующего оборудования неэффективно из-за низкой производительности по отмываемому продукту, обусловленной тонкодисперсной структурой осадка с низкой про-

нищаемостью, образованием трещин в сжимаемом осадке, высокой трудоемкостью процесса [43, 44]. Например, трудоемкость операции разделения и отмывки суспензии гидроксида алюминия по отношению ко всем операциям никла получения алюминия оксида алюминия достигает 60% [44].

Поэтому мелкодисперсные суспензии отмывают в сгущенном состоянии, непрерывно разрушая осадок в аппаратах динамического действия [35]. Разрушения структуры достигают путем непрерывного смыва осадка скоростным напором суспензии, вибрацией, пульсацией, центробежными силами [45—48]. Эти методы значительно интенсифицируют процесс промывки, но не позволяют выгрузить осадок в отжатом состоянии.

Предложен [49] способ разрушения структуры, основанный на турбулизации суспензии в зазоре между вращающимися и неподвижными элементами. По влажности выгружаемый осадок соответствует отжатому [50].

Разновидность подобного аппарата разработана в ИркутскНИИХиммаше. В нем последовательно совмещены зоны смешения, сгущения и несколько ступеней отмывки. Схема аппарата показана на рис. 93.

Часть фильтрующих элементов 4 в форме дисков закреплена на вращающемся полем валу 1. Эти элементы выполняют роль мешалок, интенсифицирующих массообмен при отмывке. Окружная скорость на периферии дисков составляет 3—5 м/с.

Между подвижными дисками расположены неподвижные фильтрующие элементы 5, соединенные с корпусом 9. Суспензию гоняют в верхнюю часть аппарата через штуцер 2. При движении в пространстве между подвижными и неподвижными дисками суспензия в верхней зоне сгущается, а затем промывается в сгущенном подвижном состоянии. В нижней части для обеспечения выгрузки осадка (через клапан 11) поддерживается конечное влажностное содержание, при котором осадок еще способен течь под небольшим избыточным давлением. Фильтрат и маточный раствор удаляются из подвижных элементов через полый вал, а из неподвижных — через дренажные отверстия на периферии дисков и штуцеры 10.

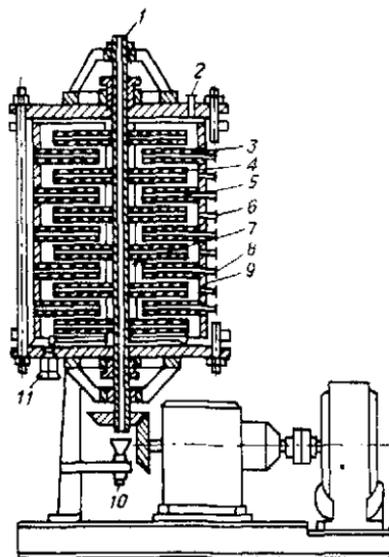


Рис. 93. Аппарат динамического действия:

1—полый вал; 2—штуцер для ввода суспензии; 3—фильтрующая ткань; 4—диск фильтрующий вращающийся; 5—диск фильтрующий неподвижный; 6—штуцер для ввода промывной жидкости; 7—втулка; 8—канал для вывода фильтрата или маточного раствора; 9—корпус; 10—штуцер для вывода маточного раствора; 11—клапан для выгрузки осадка.

Промывку можно проводить двумя способами: либо промывную воду через штуцеры *б* подают непосредственно в поток суспензии, либо она поступает через дренажные каналы внутрь неподвижных фильтрующих элементов. При этом весь маточный раствор выводится через полый вал.

Такие аппараты рекомендовано [43] применять для разделения мелкозернистых суспензий и промывки осадков, обладающих тиксотропными свойствами, в частности, при производстве катализато-

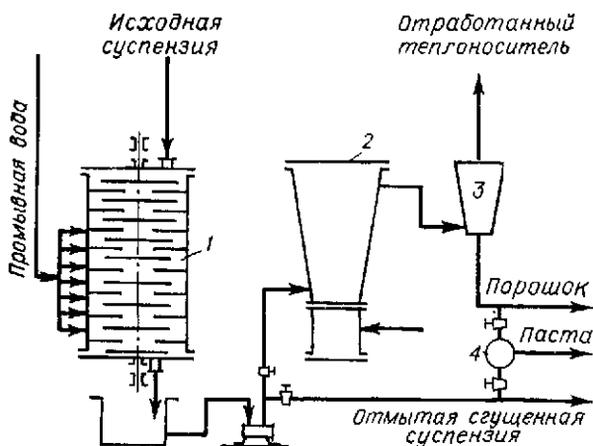


Рис. 94. Схема непрерывного получения сгущенных суспензий, паст, порошков [42]: 1 — аппарат динамического действия, 2 — сушилка КС; 3 — лозушка; 4 — смеситель

ров на основе активных оксидов алюминия, железа, хрома, а также карбонатов никеля и железа. При этом наиболее эффективно использовать их в паре с сушилкой с кипящим слоем (рис. 94). По такой схеме можно непрерывно получать порошок, сгущенную суспензию и пасту различной влажности.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СУШКИ И ТЕРМООБРАБОТКИ

Сушка и термообработка исходных, промежуточных или конечных продуктов являются обязательными операциями при получении любого катализатора.

Применение сушилок в различных отраслях химической промышленности описано в работах [34, 38, 51-53]. Ниже представлены основные конструкции сушилок и печей, промышленный опыт эксплуатации которых [54-56] позволяет рекомендовать их для широкого применения при производстве катализаторов.

Сушилки

В производстве катализаторов материал на сушку может поступать в виде суспензии (например, при сушке пульпы силикагеля в процессе получения ванадиевых катализаторов), пасты (при

производстве цинк-хром-медного и железохромового катализаторов для конверсии оксида углерода), влажного неслипающегося зернистого материала (в производстве алюмосиликатного катализатора крекинга), отформованных гранул или таблеток (в производстве большого числа катализаторов).

При выборе способа сушки и конструкции сушилки следует учитывать, кроме общих для всех процессов сушки закономерностей, специфику технологии катализаторов — высокая чистота продуктов и минимальные их потери. Например, при наиболее экономичном и распространенном способе — конвективной сушке с использованием топочных газов — требуется уделить особое внимание анализу влияния компонентов газовой смеси на снижение активности получаемого катализатора в результате его загрязнения или отравления. Поэтому в ряде производств использование топочных газов может быть вообще недопустимо.

В табл. 11 приведены данные для ориентировочного выбора сушилок в зависимости от типа высушиваемого материала.

Таблица 11

Применение сушилок для различных материалов

Обозначения: м — применение малоэффективно; ч — допускается применение; р — работоспособная в большинстве случаев.

Сушилка	Высушиваемый материал			
	суспензия	паста	зерна	гранулы, таблетки
Аэрофонтанная	р	р	д	—
Барабанная	—	м*	р	р
Валковая	—	р	д	—
Вальцовая	д	р	—	—
Гребковая	—	р	р	м
Камерная	м	м	р	р
Ленточная конвейерная	—	д*	р	р
Петлевая	—	р	—	—
Радиационная	—	—	р	д
Распылительная	р	р	—	—
С кипящим слоем	д	д	р	р
Трубчатая	—	—	д	д
Турбинная	—	м	р	р
Туннельная	м	д	р	р
Шахтная	—	—	д	р

* С формующим вальцем и предварительной потешкой.

Распылительные сушилки являются наиболее прогрессивным оборудованием для сушки суспензий и маловязких паст [55]. Их применение в катализаторных производствах дает возможность максимально сократить число стадий производства, провести полную автоматизацию процесса. При этом в сушилке как бы совмещаются процессы фильтрования (что важно для труднофильтрую-

шихся суспензий, дающих легкоосаждаемые осадки), сушки, гранулирования и измельчения высушенного материала, получаемого в виде однородных частиц сферической формы с размером до 100 мкм. Примером рационального использования возможностей распылительных сушилок могут служить производства железохромовых катализаторов, а также получение силикагеля, применяемого в качестве носителя для различных катализаторов.

Длительность сушки при таких размерах частиц не превышает нескольких секунд. В распылительной сушилке легко регулировать и изменять состав продуктов путем добавления в исходную суспензию необходимых компонентов или при распылении их одновременно с основным высушиваемым раствором. С другой стороны, следует учитывать, что, если содержание твердой фазы в суспензиях, подаваемых на распылительную сушилку, невелико, то высушенный продукт может быть загрязнен нежелательными примесями, которые в растворенном состоянии находились в жидкой фазе суспензии. Поэтому продукт, высушенный после фильтрования, содержит значительно меньше примесей, особенно если осадок на фильтрах промывался. Таким образом, обезвоживание суспензий без предварительного фильтрования можно рекомендовать только в том случае, если примеси, содержащиеся в растворенном состоянии и при испарении влаги остающиеся в высушенном продукте, не ухудшают качества получаемого катализатора.

Сущность процесса сушки методом распыления заключается в обезвоживании диспергированной суспензии (или маловязкого пастообразного материала) вследствие разности парциальных давлений паров жидкости в окружающей среде и на поверхности движущихся капель высушиваемого материала. В зависимости от технологических требований и в качестве теплоносителя и сушильного агента используют воздух, инертные или дымовые газы, нагретые от нескольких сот до 1000 °С. При правильно выбранном времени пребывания высушиваемого материала, благодаря высокой интенсивности испарения влаги, температура на поверхности частиц не успевает подняться выше 100—110 °С. Материал, поступающий на сушку, может иметь влажность от 25 до 96%.

Установка для сушки распылением состоит из воздуходувки, нагревателя осушающего газа, распылительного устройства, сушильной камеры, узла для выгрузки высушенного продукта и пылеулавливающих аппаратов. Распылительные сушилки различают по способу подвода сушильного агента, по конструкции распылителя и методу разгрузки материала. Принципиальная схема прямой сушильной установки представлена на рис. 95. Линейная скорость газа, рассчитанная на сечение камеры, составляет, как правило, не менее 0,15 м/с. При контактировании сушильного агента и суспензии, диспергированной в виде микрокапель, с поверхности последних происходит интенсивное испарение жидкости. Парогазовую смесь отсасывают вентилятором 9. При прохождении через циклон 8 (или другие пылеулавливающие устройства) происходит отделение унесенных частиц и их или возвращают в ка-

меру по трубопроводу 6, или подают на последующую обработку. Высушенный до заданной конечной влажности продукт отводят через разгрузочный штуцер 10.

В распылительных сушилках диспергируют жидкость тремя способами: за счет кинетической энергии самой жидкости, поступающей в механические форсунки под высоким давлением; при использовании кинетической энергии воздуха или пара (пневматическое распыление), подаваемых в газовые форсунки; при подаче суспензии на вращающиеся диски (турбинки). В сушилках, используемых в малотоннажных катализаторных производствах, применяют пневматические и реже механические форсунки (последние не обеспечивают длительного стабильного распыления). В крупнотоннажных производствах используют дисковые (турбинные) форсунки [51, 57].

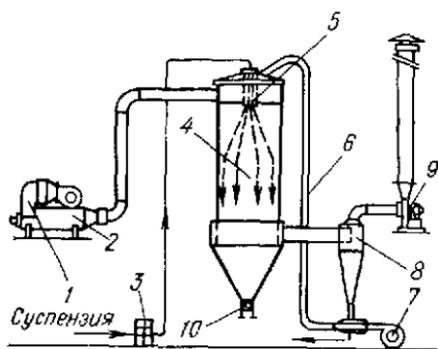


Рис. 95. Прямоточная распылительная сушилка:

1—вентилятор для подачи сушильного агента, 2—теплогенератор; 3—насос; 4—камера сушилки, 5—распыляющее устройство, 6—трубопровод возврата частиц, 7—вентилятор для возврата крупных частиц; 8—циклон; 9—вентилятор дымососа; 10—разгрузочный штуцер.

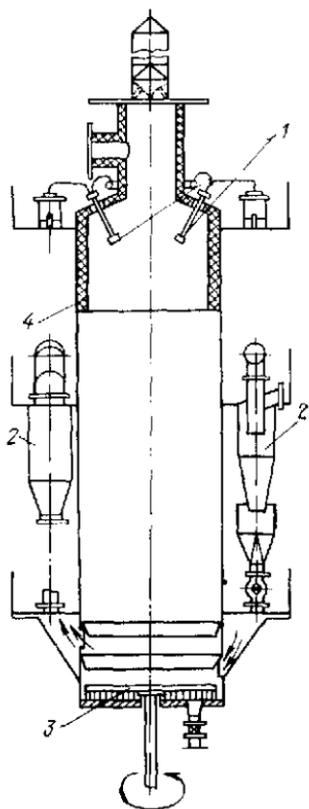


Рис. 96. Распылительная сушилка для сушки пульпы ванадиевого катализатора.

1—форсунки; 2—циклоны; 3—гребковое устройство для выгрузки продукта, 4—корпус

В зависимости от технологических требований теплоноситель и суспензия движутся в камере сушилки прямотоком или противотоком. Противоточное движение осуществляют в тех случаях, когда необходимо совмещение сушки с прокаливанием. Поскольку при производстве катализаторов после сушки в распылительных сушилках продукт, как правило, поступает на гранулирование или таблетирование, то используют принцип параллельного тока, при котором сушку материала производят наиболее интенсивно, экономично, а высушенный продукт при этом получают более

однородным. Кроме того, установлено, что при прямоочной сушке распылением с повышением начальной температуры теплоносителя увеличивается пористость высушенных частиц, что для катализаторов имеет немаловажное значение.

Распылительная сушилка для сушки пульпы ванадиевого катализатора окисления диоксида серы (рис. 96) имеет следующие характеристики:

Производительность по пульпе с начальной влажностью 82%, кг/ч	1550
Давление воздуха, МПа	0,5—0,7
Температура теплоносителя, °С	
на входе	1000
на выходе	130
Разрежение в сушилке, Па	150—200
Влажность высушенного полуфабриката, %	8

Газ от пыли очищают с помощью двух циклонов 2; готовый продукт удаляют гребковым устройством 3, совершающим 3 об/мин. Свод и корпус 4 сушилки в верхней части футерован огнеупорным кирпичом. Объемная производительность сушилок находится в пределах от 8—15 кг/(м³·ч) при температуре входящего газа 250—400 °С и до 15—25 кг/(м³·ч) при 800—1000 °С. Методика расчета сушилок приведена в литературе [51—55].

Следует отметить, что сложность совокупного влияния даже основных факторов обуславливает необходимость экспериментального определения многих параметров.

Основные пути интенсификации распылительных сушилок:

1. Создание новых устройств для распыления, позволяющих проводить более тонкое и однородное диспергирование жидкостей.

2. Повышение начальной температуры газа-теплоносителя.

3. Нагрев при давлении 0,3—1,0 МПа раствора (или суспензии) перед распылением до температуры, близкой к его кипению. При этом в 5—6 раз снижается вязкость жидкости, а также поверхностное натяжение, что позволяет повысить качество распыления. Кроме того, только за счет вносимой с суспензией теплоты при снижении давления после ввода ее в камеру испаряется до 40% влаги.

Сушилки с кипящим (взвешенным) слоем (КС) позволяют с высокой интенсивностью высушивать как сыпучие зернистые, так и пастообразные и даже жидкие материалы [53]. При производстве катализаторов в таких сушилках можно совмещать сушку и классификацию, сушку и обжиг. Высокий удельный влагосъем, отнесенный к 1 м² решетки, достигающий 3000 кг/(м²·ч), несложное аппаратное оформление, простота автоматического управления обуславливают широкое применение в производстве катализаторов сушилок КС. В таких сушилках реализуется один из важнейших факторов интенсификации сушки — повышение концентрации твердых частиц в единице объема сушилки с одновременным увеличением удельной поверхности активного взаимодействия.

Сушность организации сушки в кипящем слое заключается в том, что при прохождении через слой зернистого материала восхо-

дящего газового потока при некоторой скорости последнего частицы высушиваемого материала под действием гидродинамических сил становятся легкоподвижными. Это приводит к снятию внешне-диффузионных торможений, повышению коэффициентов тепло- и массопередачи между твердой фазой и сушильным агентом-теплоносителем, независимости гидравлического сопротивления слоя от скорости газового потока. Активная поверхность высушиваемого материала в условиях кипящего слоя становится равной сумме геометрических поверхностей всех частиц.

Исключительно высокая эффективная температуропроводность кипящего слоя позволяет применять высокую температуру сушильного агента без опасения перегрева высушиваемого материала. Увеличение поверхности контакта в совокупности с улучшением теплообменных характеристик и является главным фактором, обеспечивающим высокую удельную производительность сушилок. Специфика эксплуатации и конструктивное оформление сушилок во многом определяются характером высушиваемого материала. В отличие от влажных сыпучих продуктов пастообразные материалы и суспензии, как правило, сушат в кипящем или фонтанирующем слое инертного материала.

Сушилки с кипящим слоем с успехом применяют как в малотоннажных, так и в крупнотоннажных производствах. Несмотря на большое разнообразие конструкций сушилок с кипящим слоем, серийно эти аппараты еще не выпускают. При производстве катализаторов находят применение однокамерные сушилки периодического и непрерывного действия с однократным использованием теплоносителя.

Сушилки периодического действия (рис. 97), а также непрерывнодействующие сушилки с ненаправленным движением высушиваемого материала имеют обычно цилиндрический или цилиндрикоконический корпус 4, горизонтальную газораспределительную решетку 5, газовый коллектор 1, штуцеры для загрузки влажного материала и выгрузки сухого продукта.

В малотоннажных катализаторных производствах при необходимости получения однородного по влажности продукта и повышенных требованиях к конечному влагосодержанию применяют периодически действующие сушилки. Параметры теплоносителя изменяют во времени и поддерживают на оптимальном уровне в зависимости от текущей остаточной влажности загруженного материала. Существующие сушилки периодического действия обеспечивают полную сушку не более чем за 1 ч. Загрузка в сушилки и выгрузка из них полностью механизированы.

Для крупнотоннажных производств целесообразно использовать сушилки с направленным движением высушиваемого материала (рис. 98). Такие сушилки имеют коридорную форму сушильной камеры 1 с наклонными боковыми стенками. Газораспределительная решетка 3 может иметь небольшой наклон в сторону выгрузки, что способствует направленному движению высушиваемого материала 4. Уровень слоя обусловлен высотой сливного порога 2. При

сушке пастообразных материалов и суспензий последние непрерывно в определенном количестве подают либо в кипящий слой инертного материала (песок, стеклянные шарики и др.), либо в слой

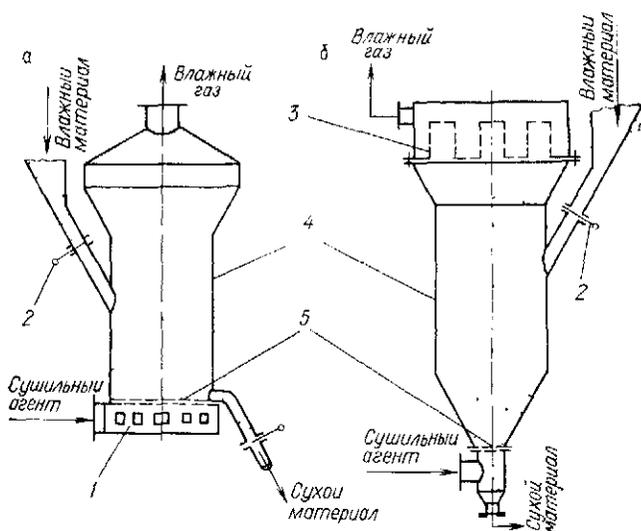


Рис. 97. Цилиндрические сушилки КС периодического действия с непровадной (а) и провадной (б) решетками:

1—коллектор газовый, 2—шибер, 3—фильтр, 4—корпус; 5—газораспределительная решетка.

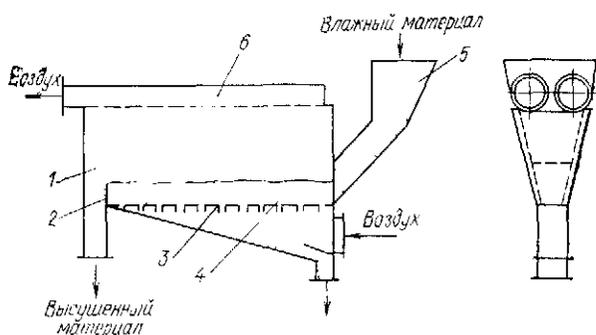


Рис. 98. Сушилка КС непрерывного действия:

1—сушильная камера, 2—порог; 3—газораспределительная решетка, 4—кипящий слой высушиваемого материала, 5—бункер, 6—газоотводящий коллектор

гранул самого высушиваемого материала. При этом кипящий слой в месте подачи в него исходного влажного материала должен незначительно отличаться по влажности от конечного высушенного продукта.

На рис. 99 представлена сушилка КС для обезвоживания раствора Na_2SO_4 , получаемого при осаждении силикагеля в производстве ванадиевых катализаторов.

Предварительно упаренный раствор Na_2SO_4 с начальной влажностью 70—75% подают в сушильную камеру 1 двумя форсунками 2. Сушку проводят дымовыми газами, которые поступают в нижнюю подрешеточную зону с температурой 750°C. В средней части сушилки установлена газораспределительная перфорированная решетка 4, над которой в процессе сушки образуется кипящий слой 3. Сочетание сушки в распыленном состоянии и дополнительного обезвоживания в кипящем слое при наличии противоточного режима движения теплоносителя позволяет достичь низкой конечной влажности продукта (примерно 0,1%). Высушенный сульфат натрия с температурой 150°C самотеком выгружается через течку, расположенную в нижней части кипящего слоя. Топочные газы с температурой 150°C, содержащие пылевидные фракции соли, выходят через штуцер. Пыль от газового потока отделяется в циклоне и пенном аппарате. Производительность такой сушилки — до 1600 кг/ч по исходному раствору.

Подача пасты в кипящий слой гранул оправдана в тех случаях, когда в процессе сушки материал образует достаточно прочные гранулы, которые не требуют последующего измельчения.

Если по технологии последующей обработки необходимо получить высушенный продукт в порошкообразном виде, сушку проводят на поверхности инертных тел, находящихся в псевдооживленном состоянии [53]. Текучие пасты и суспензии покрывают частицы инертного материала тонкой пленкой. В результате взаимных соударений частиц образующийся при высыхании пленки осадок истирается, высушенный материал выносится в виде тонкодисперсной пыли выходящим из сушилки теплоносителем, а затем его накалывают в пылеулавливающих устройствах. Следует учитывать, что подача пастообразного материала в 1 с должна составлять весьма незначительную долю от объема материала, находящегося в сушилке в псевдооживленном состоянии, ее определяют для конкретных свойств пасты экспериментально.

Результаты исследования сушки в кипящем слое различных катализаторов приведены в работе [58].

Расчет минимальной скорости газового потока $w_{\text{мин}}$ проводят из условия ее равенства критической скорости взвешивания $w_{\text{в макс}}$ наиболее крупных частиц размером $d_{3 \text{ макс}}$

$$w_{\text{мин}} = w_{\text{в макс}} = \frac{Re_{\text{в макс}} v}{d_{3 \text{ макс}}} \quad (\text{IV } 28)$$

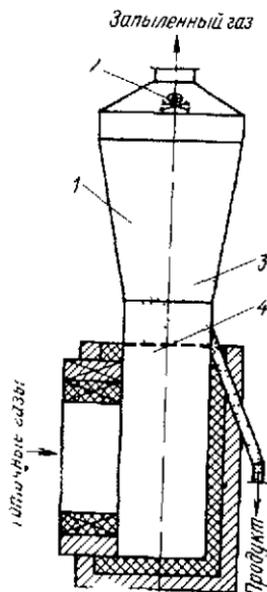


Рис 99. Сушилка КС для обезвоживания растворов:

1—сушильная камера, 2—форсунки, 3—кипящий слой продукта, 4—решетка.

где $Re_{в макс} = \frac{A_{г макс}}{1400 + 5,22 \sqrt{A_{г макс}}}$, причем $A_{г макс} = \frac{g d_{з макс}^3}{\nu^2} \left(\frac{\rho'_{гв} - \rho_{г}}{\rho_{г}} \right)$;
 $\rho'_{гв}$ — плотность влажных частиц высушиваемого материала;
 $\rho_{г}$ — плотность газа; ν — кинематическая вязкость газа.

Максимальная скорость потока $w_{макс}$ не должна превышать критическую скорость уноса $w_{у мин}$, рассчитанную для мелких частиц с размером $d_{з мин}$, присутствие которых в выходящем газовом потоке допускается технологическими условиями

$$w_{макс} = w_{у мин} = \frac{K_{с у мин} \nu}{d_{з мин}} \quad (IV. 29)$$

где $Re_{у мин} = \frac{A_{г мин}}{18 + 0,61 \sqrt{A_{г мин}}}$, причем $A_{г мин} = \frac{g d_{з мин}^3}{\nu^2} \left(\frac{\rho'_{гв} - \rho_{г}}{\rho_{г}} \right)$.

Минимальное гидравлическое сопротивление решетки ΔP_p , при котором исключается образование застойных зон в кипящем слое зернистого материала с размерами частиц 0,3—2,5 мм при рабочей скорости потока $w = (1,2 \div 5) w_b$, ориентировочно можно рассчитать по формуле

$$\Delta P_p = \Delta P_{с л} \frac{w^2}{w_b^2 - w_b^2} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} \right) \quad (IV. 30)$$

где $\Delta P_{с л}$ — сопротивление кипящего слоя; w_b — скорость газа для частиц со средним диаметром в начале взвешивания; $\varepsilon, \varepsilon_0$ — порозности взвешенного и неподвижного слоев соответственно.

Загрузка материала должна обеспечивать простоту регулирования и равномерность питания сушилки. Для сыпучих материалов лучшим питателем является шнековый как наиболее простой в регулировке, позволяющий провести автоматизацию загрузки и обеспечивающий высокую степень герметизации. Однако при работе с высоковлажными вязкими материалами происходит замазывание шнека, нарушается равномерность подачи, сопровождаемая комкованием высушиваемого продукта. При подаче высоковлажных, склонных к агрегации, материалов необходимо равномерное их распределение по поверхности слоя. Для сушилок круглого сечения применяют центробежные забрасыватели, устанавливаемые в центре верхней части сушильной камеры.

Разгрузка материала может быть с верхним и нижним отводом продукта. При верхней разгрузке используют сливные пороги с регулируемой высотой, и необходимый уровень кипящего слоя поддерживается как бы автоматически. Однако при сушке полидисперсного материала и малой интенсивности псевдооживления в нижней части слоя накапливаются крупные частицы и агрегаты, что приводит к нарушению технологического процесса. При нижней разгрузке используют разгрузочные шнеки, шлюзовые затворы с регулируемым числом оборотов, а также желобковые отводы с клапанами-мигалками.

Сушилки с кипящим слоем (в отличие от других типов сушилок) более чувствительны к изменению влажности материала.

При низкой влажности материала и высокой температуре сушильного агента удельный расход теплоты резко повышается. Обычно в этом случае снижают скорость газового потока или увеличивают высоту слоя высушиваемого материала. Однако для сушилок КС нельзя значительно снизить скорость сушильного агента из-за опасности потери устойчивости кипящего слоя, а увеличивать высоту слоя в большинстве случаев не позволяют весьма ограниченные возможности газодутьевых устройств. В связи с этим при продолжительной сушке приходится пропускать через слой намного

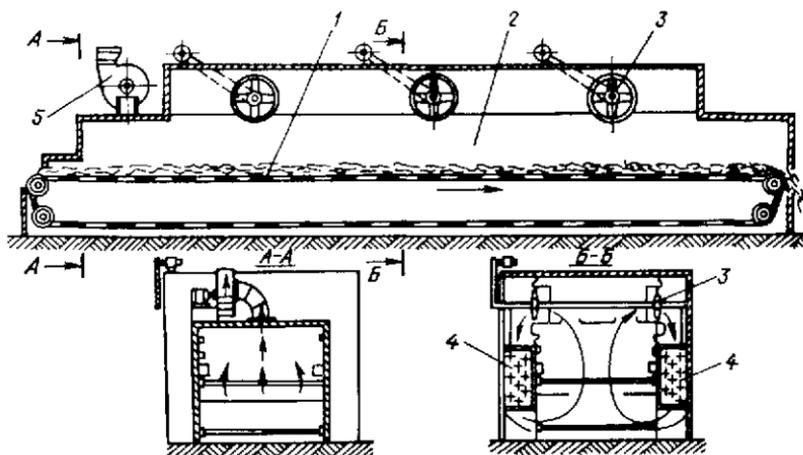


Рис. 100. Ленточная сушилка:

1—ленточный транспортер; 2—сушильный коридор; 3—вентилятор циркуляционный; 4—калорифер; 5—вентилятор отсасывающий.

больше воздуха, чем это необходимо по кинстике сушки. Для повышения теплового к. п. д. целесообразна циркуляция части обработанного сушильного агента при одновременном некотором снижении его температуры.

Ленточные сушилки в производстве катализаторов в основном применяют для сушки легкосыпучих зернистых материалов — полуфабрикатов, а также отформованного катализатора с размерами гранул или таблеток до 15 мм. В подобных установках при соответствующем выборе теплового режима и правильном подборе конструкционных материалов для основных элементов сушилки в ряде случаев можно совмещать сушку с термообработкой катализатора, особенно если температура прокаливания не превышает 700 °С. В производстве ряда катализаторов сушку в ленточной сушилке совмещают с пропаркой. При этом в качестве сушильного агента применяют паровоздушную смесь. При сушке пастообразных материалов ленточную сушилку используют в паре с формирующим устройством, установленным перед сушилкой.

Основной узел сушилки (рис. 100) — горизонтальный ленточный транспортер 1, установленный в сушильном коридоре 2. Коридор

два типа шахтных сушилок: коробковые и полочные с опрокидывающимися пластинами.

Шахтная коробковая сушилка производительностью 500 кг/ч для сушки силикагелей показана на рис. 102.

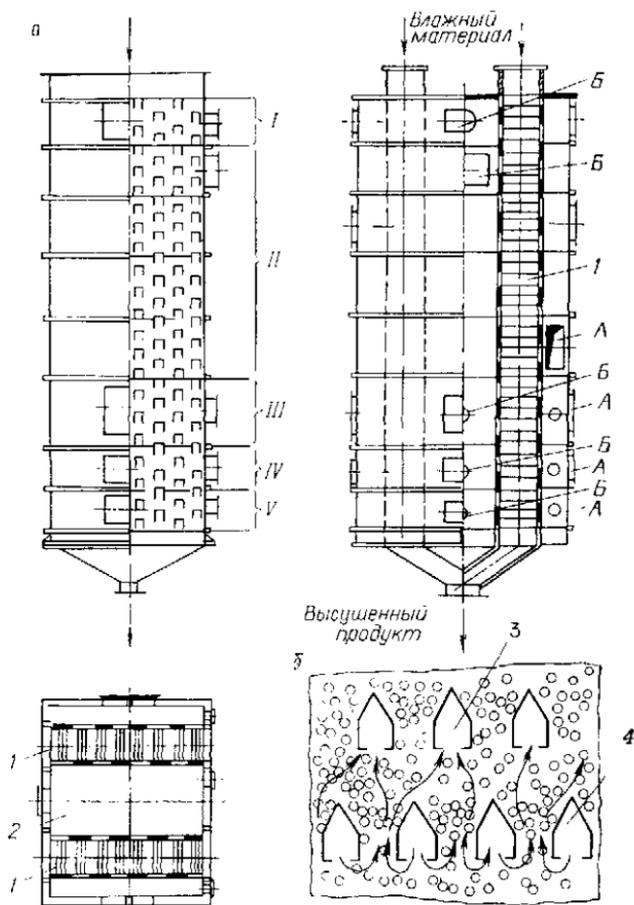


Рис. 102. Шахтная коробковая сушилка (а) и схема движения в ней теплоносителя (б):

А, В—выход и вход дымовых газов или воздуха соответственно; I—зона подогрева; II—IV—зоны сушки; V—зона охлаждения; 1—шахты; 2—распределительная камера; 3—отсасывающие короба; 4—нагнетательные короба.

Высушиваемый материал с начальной влажностью до 90% поступает в две вертикальные шахты 1, между которыми расположена распределительная камера 2. Корпус сушилки изготовлен из стали Ст. 3, туннели-короба — из алюминия. Камера разделена горизонтальными перегородками на пять зон. В верхней зоне материал подогревается дымовыми газами, в нижней зоне происходит воздушное охлаждение продукта, высушенного до остаточной влажности 10%. В трех промежуточных зонах материал просушивается.

причем работу каждой зоны различают как по тепловому режиму, так и по расходу сушильного агента. Материал движется в шахте сплошной массой, обтекая туннели-короба, часть из которых связана с нагнетающей, а другая — с отсасывающей секциями сушилки. Схему движения высушиваемого материала и сушильного агента поясняет рис. 102, б. Удельный влагосъем на единицу объема шахтной сушилки невелик и в среднем составляет 25—40 кг/(м³·ч). В шахтных сушилках целесообразно во многих случаях совмещать сушку с термообработкой высушенного продукта.

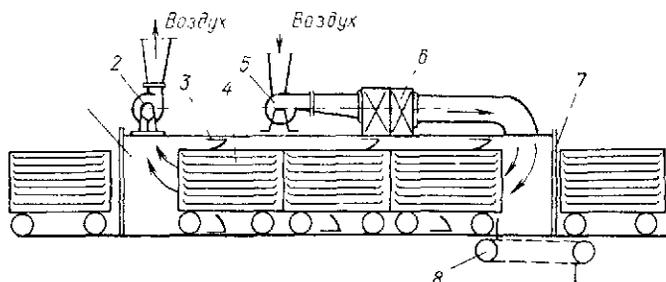


Рис. 103 Туннельная сушилка:

1 — туннель, 2 — отсасывающий вентилятор; 3 — диафрагма; 4 — вагонетка; 5 — нагнетательный вентилятор; 6 — калорифер; 7 — двери; 8 — толкатель.

Туннельные сушилки применяют для сушки крупнозернистых или кусковых материалов, не создающих большого внешнедиффузионного торможения процессу.

Сушилка (рис. 103) состоит из туннеля 1 длиной 10—70 м, в который периодически подают многополочные вагонетки 4, загруженные влажным материалом. Материал обычно засыпают в противни (толщина слоя — 30—50 мм). Вагонетки располагают вплотную друг за другом и перемещают с помощью специального толкателя 8. Как правило, туннель разделен на зоны, работающие в определенном тепловом режиме. В зависимости от требований в туннельных сушилках можно осуществлять прямоточную или противоточную сушку. Для реализации поперечной циркуляции сушильного агента необходимо установить осевые вентиляторы, обладающие высокой производительностью. Скорость движения агента (воздух, топочные газы), рассчитанная на поперечное сечение туннеля, должна быть не менее 2 м/с, зазоры между стенками и вагонеткой — 50—60 мм. Для лучшего распределения сушильного агента между полками вагонеток по периметру поперечного сечения туннеля устанавливают мягкие диафрагмы 3, препятствующие перетеканию газового потока в зазорах между вагонеткой и стенками туннеля. Отопительно-вентиляционные агрегаты, состоящие из калориферов 6 и циркуляционных вентиляторов 2, 5, обычно устанавливают на перекрытиях туннеля. Продолжительность сушки в среднем составляет 15—30 ч.

Камерные сушилки периодического действия (рис. 104) находят применение в малотоннажных производствах в основном при сушке сыпучих зернистых материалов, хотя в них, как и в туннельных сушилках, не исключена возможность высушивания и пастообразных материалов.

Влажный материал засыпают на противни, устанавливаемые на вагонетки или на специальный каркас. Толщина высушиваемого слоя не должна превышать 25—30 мм. Общая загрузка влажного материала обычно составляет 500—700 л. Вагонетки *1* вкатывают

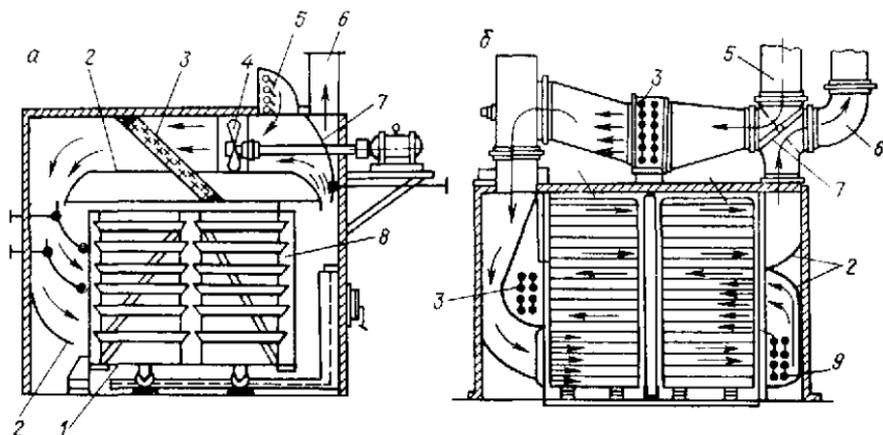


Рис. 104. Однокамерная (а) и двухкамерная с промежуточным подогревом (б) сушилки:

1—вагонетка или каркас для установки противней, *2*—направляющие лопатки, *3, 9*—калориферы; *4*—вентилятор; *5*—приточный воздуховод; *6*—вытяжной воздуховод; *7*—регулирующая заслонка *8*—камера.

в камеры *8* с герметичными дверями. Циркуляцию сушильного агента (воздуха) осуществляют с помощью вентилятора *4*. Воздух нагревают в основном подогревателе *9* и дополнительных калориферах *3*. Схема движения сушильного агента показана стрелками. Заслонкой *7* регулируют поступление воздуха на циркуляцию. При 80—100 °С длительность сушки в среднем составляет 10—20 ч, а производительность — 30—40 кг высушенного продукта в 1 ч.

Камерные сушилки позволяют очень плавно регулировать сушку и точно выдерживать температурный режим. В аналогичных сушилках меньшей производительности (до 10 кг/ч) воздух обычно обогревают электрическими спиралями.

Интенсификация сушки во всех типах сушилок может быть достигнута увеличением удельной поверхности высушиваемого материала, начальной температуры сушильного агента, скорости прохождения газа и организацией его циркуляции, а также перемешиванием материала.

Удельную поверхность материала увеличивают путем уменьшения размеров частиц при дроблении, помоле, гранулировании или более качественным диспергированием при сушке жидких

материалов. Однако во многих конструкциях сушилок (например, шахтных, ленточных) уменьшение размера частиц приводит к повышению гидравлического сопротивления слоя высушиваемого материала. Как правило, с уменьшением размера частиц приходится изменять и скорость движения сушильного агента. Причем для каждого случая имеется оптимальное соотношение между этими параметрами. Так, в шахтных сушилках скорость газового потока необходимо снижать из-за сводообразования; в сушилках КС — из-за значительного пылеуноса; в ленточных сушилках — из-за повышения гидравлического сопротивления при фильтрации газа.

Влияние температуры сушильного агента на интенсивность сушки и к. п. д. сушилки объясняется тем, что при одинаковой относительной степени насыщения газа влагой ее абсолютное количество, содержащееся в 1 кг сушильного агента, резко увеличивается с повышением температуры.

С увеличением скорости прохождения сушильного агента через высушиваемый материал уменьшаются внешнедиффузионные торможения процессу сушки и повышается средняя движущая сила процесса, поскольку степень насыщения сушильного агента на выходе из сушилки уменьшается. Все это приводит к уменьшению времени сушки и, как следствие, к увеличению производительности сушилки. В то же время повышаются удельный расход сушильного агента и затраты теплоты на сушку. Наиболее рациональна в таких случаях частичная циркуляция сушильного агента с промежуточным подогревом.

Перемешивание высушиваемого материала способствует обновлению поверхности контакта сушильного агента с частицами материала и снятию диффузионных торможений.

Расчет сушилок в общем случае сводится к составлению материального и теплового балансов для определения количества испаряемой влаги по зонам и высушенного продукта, расхода сушильного агента и теплоты на сушку. Затем находится необходимая поверхность тепло- и массообмена, а также длительность процесса, обеспечивающие заданную производительность сушилки. Кинетика первого периода сушки описывается уравнением

$$G = \beta S (W_{нас} - W) \tau \quad (IV. 31)$$

где G — количество удаляемой влаги; β — коэффициент массоотдачи; $W_{нас}$ — влажность насыщенного сушильного агента у поверхности испарения; W — влажность сушильного агента; S — поверхность фазового контакта; τ — длительность сушки.

Коэффициент массоотдачи β для различных случаев можно определить по критериальным уравнениям типа

$$Nu_d = A Re^{kPr^n} Gr^m \quad (IV. 32)$$

где Nu_d — диффузионный критерий Нуссельта, $Nu_d = \beta l / D_s$; l — определяющий размер; D_s — эффективный коэффициент диффузии (см. гл. I) паров испаряемой жидкости от поверхности раздела фаз в ядро газового потока; A — коэффициент; Pr — критерий Прандт-

ля, $Pt = v'a$; a — температуропроводность материала; Gu — критерий Гухмана, $Gu = (T_c - T_m)/T_c$; T_c и T_m — температуры соответственно среды и адиабатного испарения жидкости, измеряемые по сухому и мокрому термометрам.

Кинетика второго периода сушки, при котором ее скорость лимитируется массообменом внутри влажного материала, приближенно описывается уравнением

$$-\frac{dG}{S d\tau} = k_c (W - W_p) \quad (IV. 33)$$

где k_c — константа скорости сушки; W и W_p — соответственно влажность и равновесная влажность материала.

Часто проводят приближенный расчет средней интенсивности сушки. Эта величина характеризуется количеством влаги, испаряемой за весь процесс, отнесенным к единице времени τ и единице площади S или объема сушилки v_p и соответственно называется *поверхностным* (A_S) или *объемным* (A_v) *напряжением по влаге*.

Интенсивность сушки находят по средним статистическим данным эксплуатации промышленных сушилок для различных материалов и условий сушки.

При известных значениях A_S и A_v рабочую площадь поверхности сушилки или ее объем рассчитывают по формулам:

$$S = G/A_S \tau \quad (IV. 34)$$

$$v_p = G/A_v \tau \quad (IV. 35)$$

Более подробно методика расчета рассмотрена в работах [51, 52].

Прокалочные печи

Прокаливание — одна из важных операций в производстве катализаторов. Обычно это заключительная технологическая стадия, хотя в отдельных производствах прокалочные аппараты используют и в процессе проведения подготовительных операций (например, при прокаливании алюмосиликатного носителя). Устройство большей части прокалочных печей весьма сходно с устройством сушилок.

Часто сушку и прокаливание проводят в одном аппарате, разделенном на соответствующие зоны, например, в печи шахтного типа. Кроме таких печей, применяют различные прокалочные реакторы с кипящим слоем. Реже используют печи туннельного типа. В малотоннажных производствах нашли применение муфельные электрические печи. При совмещении термообработки с обкаткой катализаторов для получения сферических частиц или удаления поверхностных отложений перспективно использование вращающихся барабанных печей. Теплоносителем служит воздух или топочные газы. В последнем случае необходимо предварительно проанализировать влияние компонентов газовой смеси на качество получаемого катализатора. Поскольку во многих случаях при прокаливании необходима окислительная атмосфера, следует предусматривать меры по обеспечению достаточного количества кислорода в зоне термообработки

Шахтные печи. Наиболее простыми реакторами для прокаливания являются шахтные печи с движущимся под действием гравитационных сил слоем гранулированного или таблетированного катализатора. Их широкое применение в катализаторных производствах обусловлено высокой равномерностью прогрева катализатора, незначительными потерями катализатора из-за разрушения или истирания, сравнительной простотой устройства и надежностью работы. По конструкции такие печи принципиально не отличаются от описанных выше шахтных сушилок. Значительно более жесткий температурный режим работы печей по сравнению с сушилками сказывается главным образом на выборе конструкционных материалов для изготовления основных элементов.

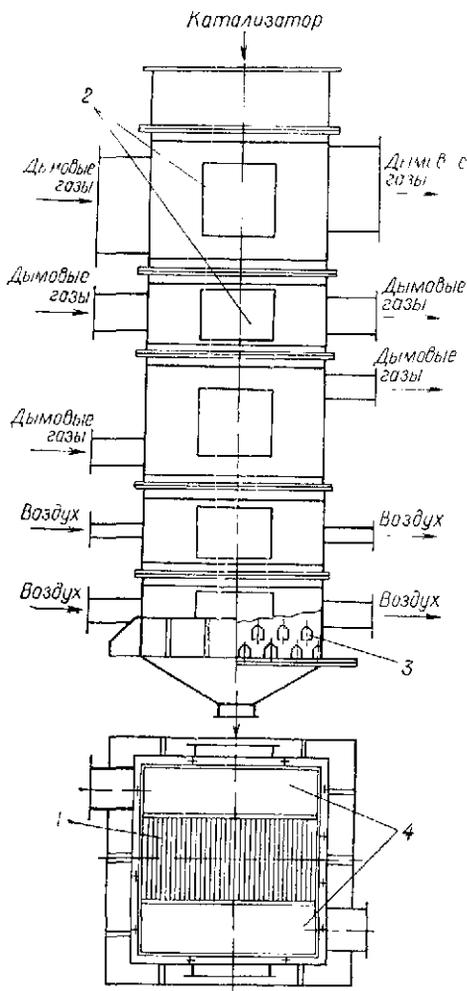


Рис. 105. Шахтная печь для термообработки ванадиевых катализаторов

1 — шахта 2 — люки, 3 — распределительный короб
4 — распределительные камеры

катализаторов, обладающих высокой устойчивостью к истиранию. Таким условиям в основном отвечают катализаторы, предназначенные для эксплуатации в реакторах со взвешенными слоями. Изотермичность при термообработке в кипящем слое исключает как локальные перегревы катализатора, так и возможность недостаточного прокаливания; не происходит спекания и

на рис. 105 представлена шахтная печь для прокаливания и охлаждения гранулированных ванадиевых катализаторов. Корпус печи, элементы шахты и туннели-короба в зоне высоких температур выполнены из легированных сталей Х18Н10Т и ХН35ВТР. Начальная влажность катализатора составляет 30%, конечная — 0%, толщина наружной теплоизоляции из минераловатных матов — 200 мм

Печи с кипящим слоем рационально применять при термообработке прочных катализаторов

Печи с кипящим слоем рационально применять при термообработке прочных катализаторов

слеживания катализатора. При этом термообработку совмещают с обкаткой частиц для удаления механически непрочного поверхностного слоя, сглаживания острых кромок и придания частицам сфероидальной формы. Теоретические основы работы высокотемпературных установок с кипящими слоями приведены в исследованиях [59—61],

Главным недостатком *однозонных печей* является повышенный расход теплоты, поскольку для взвешивания большинства катализаторов требуются относительно высокие линейные скорости газа.

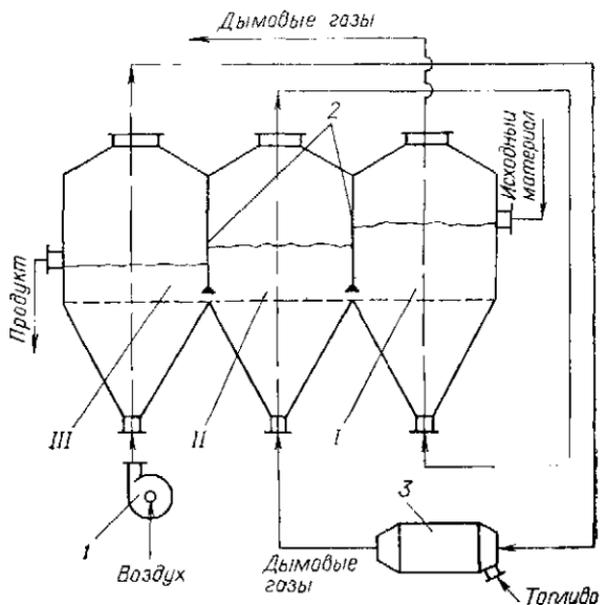


Рис 106. Трехзонная прокаточная печь КС:

I—зона подогревания *II*—зона прокаливания, *III*—зона охлаждения; *1*—воздуходувка; *2*—шиберы для регулировки перетока, *3*—топка

Снижение же общего расхода теплового агента за счет повышения высоты слоя при одновременном уменьшении диаметра печи невыгодно из-за большого гидравлического сопротивления взвешенного слоя.

Более целесообразно применение *трехзонных печей с кипящим слоем* (рис 106).

Воздух воздуходувкой *1* подают под решетку в зону охлаждения *III* прокаленного катализатора. Вследствие теплообмена между катализатором, выходящим с высокой температурой, и воздухом последний нагревается и поступает в топку *3*, в которой сжигается жидкое или газообразное топливо. Дымовые газы подают в зону прокаливания *II* и далее в зону подогревания *I* материала. Направленное движение катализатора и регулирование времени его пребывания в каждой зоне осуществляют с помощью шиберных или перфорированных перегородок *2*.

В рассматриваемом способе прокаливания газораспределительная решетка принимает основную тепловую нагрузку. Поэтому газораспределитель должен не только равномерно распределять тепловой агент по сечению аппарата, но и выдерживать высокие термические напряжения, не окисляясь и не деформируясь. Предложены и описаны различные конструкции распределителей [62, 63]. Для работы до 800 °С используют решетки и колпачки из высоколегированных сталей. Для более высоких температур применяют решетки из жаропрочных материалов (бетон, керамика), не подвергающихся короблению. Удельная тепловая нагрузка в описанной конструкции печей КС может быть доведена до 5×10^6 кДж на 1 м² решетки в 1 ч.

С целью снижения тепловой нагрузки на газораспределительный узел весьма перспективен радиационный нагрев кипящего слоя путем излучения нагретой поверхности, расположенной над слоем прокаливаемого материала. Печи с радиационным нагревом кипящего слоя уже прошли опытную проверку при прокаливании силикагелей и алюмосиликатов, используемых при производстве ряда катализаторов [64]. Выявлены основные достоинства таких печей — возможность псевдоожигания газом с невысокой температурой, независимость подвода теплоты и ожигающего агента, что позволяет использовать в качестве последнего газы, безвредные для прокаливаемого материала. Перспективны и печи с комбинированным нагревом кипящего слоя — радиационным излучением свода и конвективным теплообменом с горячим тепловым агентом, вдвухаемым под решетку.

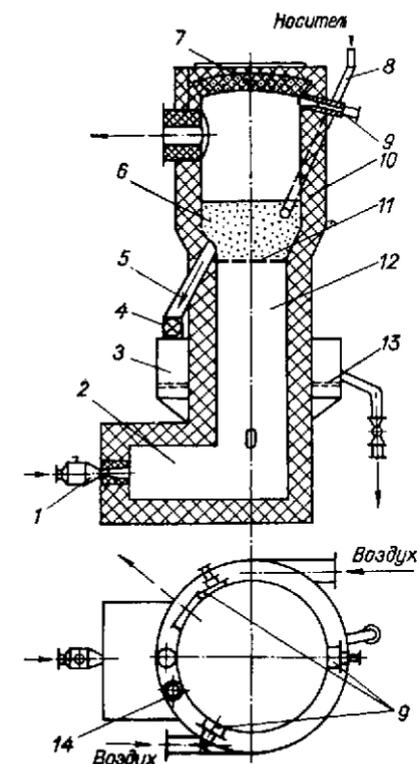


Рис. 107. Прокалочная печь с конвективно-радиационным нагревом кипящего слоя:

1—форсунка; 2—форкамера; 3—камера охлажденная прокаленного продукта; 4—питатель; 5, 8 — точки для выгрузки и загрузки катализатора; 5—кипящий слой; 7—свод; 9—горелки; 10—футеровка; 11, 13—решетки; 12—корпус; 14—штуцер для ввода и вывода воздуха.

Перспективны и печи с комбинированным нагревом кипящего слоя — радиационным излучением свода и конвективным теплообменом с горячим тепловым агентом, вдвухаемым под решетку.

На рис. 107 показана прокалочная печь с конвективно-радиационным нагревом кипящего слоя алюмосиликатного носителя.

Цилиндрический корпус печи 12 футерован диатомитовым и шамотным кирпичом 10. Газораспределительная решетка 11 разделяет рабочее пространство на две зоны: нижнюю — форкамеру 2,

верхнюю — прокалочную. В форкамере происходит сжигание топлива и подготовка теплоносителя путем разбавления топочных газов до требуемой температуры воздухом, поступающим через штуцеры. Из форкамеры газ при 800 °С поступает в кипящий слой носителя 6 через газораспределительную решетку 11 (высота слоя — 400—500 мм, скорость прохождения газа — 0,7 м/с). Под сводом 7 печи над кипящим слоем симметрично расположены три газовые горелки 9. Свод выполнен из жаропрочного бетона и имеет температуру 1300 °С. Таким образом, тепло, которую получает катализатор, образуется в результате сжигания газа под решеткой (с одновременным разбавлением продуктов горения вторичным воздухом) и излучения свода печи, нагреваемого газовыми горелками. Носитель загружают через водоохлаждаемую тещку 8. Выгрузку проводят с уровня решетки через тещку 5 в кольцевую камеру охлаждения 3. Горячий прокалочный носитель охлаждают в псевдооживленном состоянии воздухом, который после нагрева подают в форкамеру.

Внутренний диаметр печи составляет 1000—1250 мм, высота — 9 м; производительность прокалочной печи — до 2 т в сутки. Теплоу газов, выходящих из печи с температурой до 1100 °С, используют при сушке носителя. Испытания носителя, прокаленного в радиационной печи КС, показали, что для получения продукта с требуемыми прочностными характеристиками время пребывания частиц в прокалочной зоне не превышает 1 ч. При прокаливании в условиях стационарного слоя (в муфельных или туннельных печах) соответствующее время должно быть не менее 5 ч.

Туннельные прокалочные печи по устройству принципиально не отличаются от соответствующих конструкций сушилок. В печах такого типа, кроме прокаливании, можно проводить и спекание оксидов. В большинстве печей в качестве теплоносителя используют топочные газы. Однако, когда присутствие продуктов горения отрицательно сказывается на качестве катализатора или необходимо повышенное содержание кислорода в зоне прокаливании, следует применять электрические прокалочные печи. При этом прокаливании может проходить в любой атмосфере.

На рис. 108 представлена туннельная прокалочная электрическая печь сопротивления.

Катализатор прокаливают в кварцевых или керамических кюветах, установленных на тележках 6. Их передвигают с помощью специального механизма 7, который связан с толкателем и через определенные промежутки времени осуществляет перемещение всех последовательно расположенных тележек на длину одной тележки. Включение механизма передвижения заблокировано с открытием герметичной поднимающейся двери 1. Привод подъема дверей расположен на перекрытии туннеля. Корпус печи 5 выполнен из листового и профильного проката.

Печь состоит из нескольких зон. В первой зоне происходит нагрев, а в последней — охлаждение прокаленного катализатора.

Длины зон предварительного нагрева и охлаждения обусловлены допускаемой скоростью подъема или снижения температуры, при которой не происходит разрушения гранул катализатора. В центральной части печи в специальных нишах вертикально установлены селитровые нагревательные стержни 4. Параболический профиль ниш обеспечивает равномерное отражение тепловых лучей. Зона прокаливания разделена на несколько секций, в каждой из которых установлено 12 селитровых стержней, соединенных по четыре в треугольник. Нагрузку и температурный режим в каждой секции регулируют с помощью трансформаторов в соответствии с технологическим регламентом.

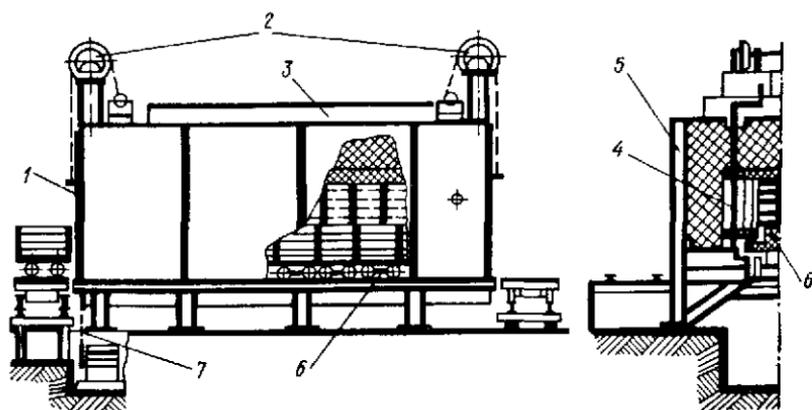


Рис. 108. Электрическая туннельная печь:

1—дверь; 2—механизм подъема дверей; 3—электрораспределитель; 4—нагревательный стержень; 5—корпус; 6—тележка; 7—механизм толкателя.

Печь футерована шамотом и теплоизолирована минеральной ватой. Тепловую защиту рельсов осуществляют с помощью футерованной плиты, установленной непосредственно на ходовой части тележек, благодаря чему не перегреваются и графитовые подшипники скольжения, в которые установлены оси колес тележки. Для охлаждения прокаленного катализатора и футеровки предусмотрены специальные каналы, снабженные шиберами для регулировки температуры.

Камерные прокалочные печи, как правило, выполняют с электрическим обогревом и используют в малотоннажных катализаторных производствах. В печах проводят прокаливание катализаторов, спекание оксидов, а при соответствующей атмосфере и системе вентиляции — восстановление металлических активных компонентов из оксидов. При этом прокаливание можно проводить в любой, необходимой по технологии, атмосфере (чаще всего в атмосфере воздуха).

МАШИНЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

К этой группе оборудования катализаторных предприятий относят машины для измельчения и классификации твердых материалов, смещения и уплотнения сыпучих и пастообразных продуктов, а также для гранулирования и таблетирования катализаторов. В настоящем разделе рассмотрены лишь основные машины из весьма многочисленного и разнообразного оборудования.

Дробилки и мельницы

В производстве катализаторов процесс измельчения включен во многие технологические схемы, так как от размера поверхности твердых материалов зависят скорость гетерогенных химических процессов и интенсивность проведения многих операций, сопровождаемых массообменом (например, растворение, выщелачивание, спекание и др.). Действительно, скорость любого массообменного процесса описывают уравнением:

$$u = \beta S \Delta C \quad (\text{IV. 36})$$

В то же время увеличение поверхности при измельчении примерно пропорционально степени измельчения (отношение размеров наибольших по крупности кусков материала до и после дробления). Например, прирост поверхности ΔS одиночного исходного зерна кубической формы с размером ребра $d_{\text{нач}}$ ориентировочно можно рассчитать по формуле

$$\Delta S = 6d_{\text{нач}}^2 (i_{\text{из}} - 1) \quad (\text{IV. 37})$$

где $i_{\text{из}}$ — степень измельчения, равная $d_{\text{нач}}/d_3$.

От размера частиц во многом зависит однородность смешения при подготовке различных прессовочных смесей, а также условия гранулирования и таблетирования катализаторов. Конструкции, методы расчета и вопросы эксплуатации дробильно-помольного оборудования подробно рассмотрены в работах [28, 34, 65—68]. Для измельчения используют различные машины, выбор которых для конкретных процессов определяется необходимой степенью измельчения, размером исходных кусков материала, его физико-механическими свойствами. Последние во многом обуславливают выбор способа измельчения. Так, твердые, но хрупкие материалы измельчают раздавливанием или ударом, твердые и вязкие — раздавливанием, мягкие и вязкие — истиранием и ударом. Применяемые в катализаторных производствах машины для измельчения по крупности получаемых частиц (d_3) можно условно разделить на три группы:

- 1) для крупного измельчения до $d_3 = 3 \div 20$ мм;
- 2) для мелкого измельчения до $d_3 = 0,3 \div 3$ мм;
- 3) для тонкого измельчения до $d_3 = 0,01 \div 0,3$ мм.

Машины, применяемые для крупного и мелкого измельчения, называют дробилками, для тонкого — мельницами.

Щековые дробилки (а также дробилки ударного действия — молотковые, дезинтеграторы, дисмембраторы) применяют для операций крупного дробления, необходимых при производстве ряда плавящихся оксидных катализаторов (например, ванадиевого катализатора для производства фталевого ангидрида, исходного оксидножелезного катализатора синтеза аммиака), при подготовке крупнокускового сырья к переработке (например, силикат-глыбы при производстве алюмосиликатных катализаторов и носителей) и т. д.

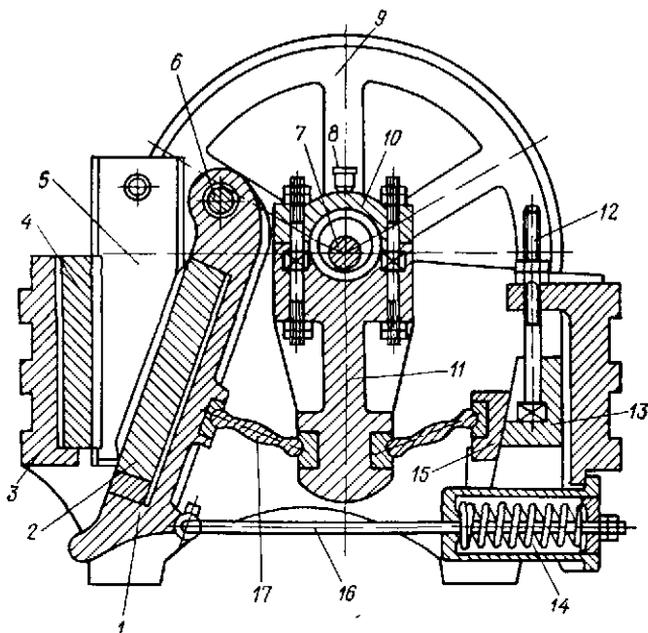


Рис. 109. Щековая дробилка:

1—подвижная щека 2—бронзоплиты 3—станина, 4—неподвижная щека, 5—боковые плиты 6—ось, 7—эксцентриковый вал 8—масленка, 9—маховик, 10—подшипник, 11—шатуны, 12—винт, 13, 15—ползун, 14—пружина, 16—тяги 17—распорная плита

При начальной крупности кусков 20—200 мм степень измельчения в таких дробилках составляет 4—10.

На рис. 109 представлена широко распространенная щековая дробилка с верхней осью подвеса подвижной щеки. Исходный материал поступает сверху и раздавливается между неподвижной и подвижной щеками.

Оптимальную частоту (об/с) качаний щеки, соответствующую максимальной производительности дробилки, можно определить по уравнению

$$n_{\text{шт}} = 1,1 \sqrt{\frac{lg \alpha}{l_{\text{шт}}}} \quad (\text{IV. 38})$$

где α — угол между щеками (15—20°); l — длина хода щеки у разгрузочной щели, см.

Производительность дробилки (кг/ч) равна

$$G_d = \frac{60(1 - \varepsilon_p) d_{з\text{ ср}}^3 L \rho_{нш}}{\text{tg } \alpha} \quad (\text{IV. 39})$$

где ε_p — коэффициент разрыхления слоя материала в зеве дробилки, равный 0,4—0,6; $d_{з\text{ ср}}$ — средний размер кусков измельченного материала, м, L — длина разгрузочной щели, м; ρ — насыпная плотность материала, кг/м³.

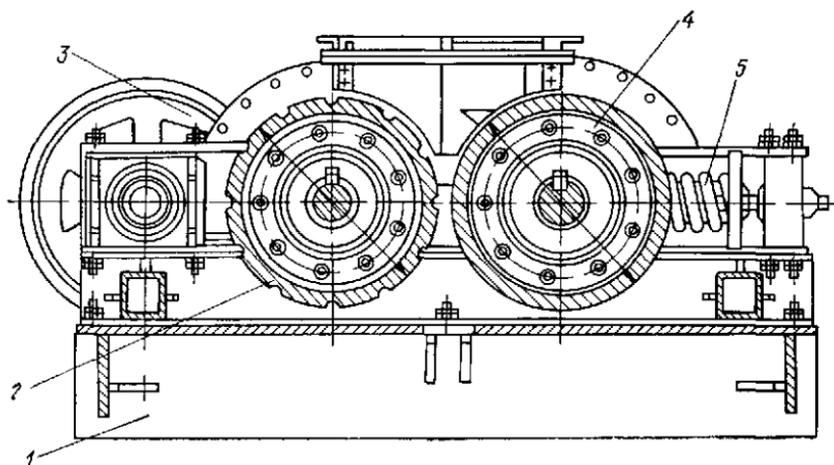


Рис. 110 Валковая дробилка:
1—станина, 2, 4—валки, 3—шків, 5—пружина

Обычно для катализаторных производств нормальная производительность выпускаемых щековых дробилок значительно выше необходимой. Поэтому при наличии буферной емкости для приема и накопления продукта дробилку используют периодически.

Валковые дробилки применяют в основном для мелкого измельчения при подготовке кусковых носителей в производстве ряда смешанных и осажденных катализаторов (например, оксидножелезного катализатора КС для окисления SO₂, железо-хромового — для конверсии оксида углерода и др.), для получения дисперсного товарного катализатора или перед операциями помола прокаленных полупродуктов и последующего таблетирования пресс-порошков. Из большого числа машин для мелкого измельчения наибольшее распространение в катализаторных производствах нашли валковые дробилки, работающие по принципу раздавливания и раскалывания материала между двумя вращающимися валками (рис. 110). Степень измельчения валками с гладкой поверхностью при работе с мягкими или хрупкими материалами составляет 5—15 при конечном размере частиц до 1 мм. Максимальный размер кусков исходного материала должен быть примерно в 20 раз меньше диаметра валков. Для применяемых в катализаторных

производствах дробилок (диаметр валков 300—400 мм) это соответствует 16—20 мм.

Частоту вращения (об/с) валков, обеспечивающую максимальную производительность, можно определить по формуле

$$n_b = 102 \sqrt{f/\rho d_{\max} D_b} \quad (\text{IV. 40})$$

где f — коэффициент трения; d_{\max} — максимальный размер исходных кусков, м; D_b — диаметр валков, м.

Производительность дробилки (кг/ч) можно оценить по формуле

$$G_d = 235 (1 - \varepsilon_p) \rho L D d_a \cdot c_p n_b \quad (\text{IV. 41})$$

где L — длина валков, м; $\varepsilon_p = 0,7—0,8$.

Шаровые мельницы — наиболее распространенные машины из всех известных для тонкого измельчения материалов. Тонкое из-

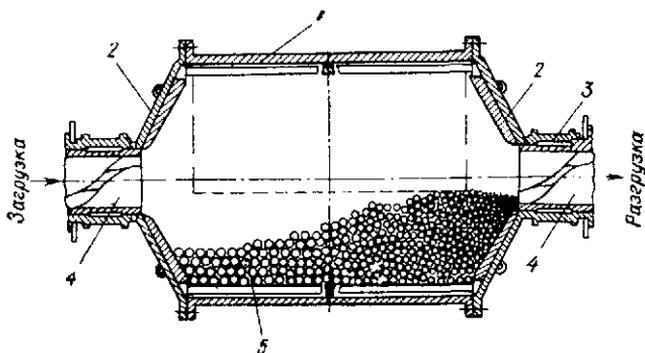


Рис. 111. Шаровая мельница:

1—барaban; 2—коническая крышка; 3—подшипник; 4—цапфы; 5—мельющие тела.

мельчение проводят в некоторых катализаторных производствах для подготовки твердых материалов к растворению, выщелачиванию и спеканию. Кроме этого, мельницы используют для получения пресс-порошков с требуемым фракционным составом. Реже их применяют при производстве скелетных катализаторов для тонкого измельчения сплавов перед выщелачиванием (катализаторы — никель Ренея, Бага и др.).

Мельница (рис. 111) представляет собой цилиндрический или цилиндроконический пустотелый вращающийся барабан 1 с торцовыми плоскими или коническими крышками 2 и полыми цапфами 4, установленными в подшипниках 3. Барабан внутри футерован смесью стальными бронеплитами. Он заполнен на 40% мелющими телами 5 (обычно шарами), в пространстве между которыми находится измельчаемый материал. В зависимости от свойств измельчаемого материала и требований к чистоте измельченного продукта в качестве мелющих тел применяют стальные, чугунные, фарфоровые и диабазовые шары, а также кремнистую гальку. Материал измельчается ударом, раздавливанием и истиранием.

Различают сухой и мокрый способ помола, причем последний позволяет достичь наиболее высокой степени измельчения и получить тонкодисперсный порошок. В катализаторных малотоннажных производствах в основном применяют мельницы периодического действия. В мельницах непрерывного действия разгрузку проводят через полую цапфу, реже через решетку при помощи подъемного лопастного устройства. Правильная работа мельницы и качество измельчения зависят от числа оборотов, степени заполнения барабана и размеров мелющих тел.

Оптимальную частоту вращения (об/с) барабана рассчитывают по формуле [65, 69]

$$n_6 = \frac{0,13}{\sqrt{D_6}} (5\varphi + 2) \quad (\text{IV. 42})$$

где D_6 — диаметр барабана, м; φ — коэффициент заполнения, $\varphi = 0,3 \div 0,5$.

Диаметр стальных шаров $d_{ш}$ (мм), загружаемых в мельницу, можно рассчитать по формуле [65]

$$d_{ш} = 28 \sqrt[3]{d_{п}} \quad (\text{IV. 43})$$

где $d_{п}$ — поперечный размер кусков исходного материала, мм.

Смесители сыпучих материалов

Твердые продукты смешивают в процессе приготовления шихты при производстве смешанных катализаторов, а также для подготовки пресс-порошков перед таблетированием.

Качество смешения оценивают по коэффициенту неоднородности B [70—72]

$$B = \frac{100}{C_0} \sqrt{\frac{\sum_1^i (C_i - C_0)^2 m_i}{m - 1}} \quad (\text{IV. 44})$$

где C_0 — концентрация одного из компонентов при идеально равномерном распределении, % (масс.); C_i — концентрация этого компонента в пробах, % (масс.); m — общее число проб; m_i — число проб с концентрацией C_i .

Обычно B определяют по компоненту с наименьшей концентрацией в смеси. При идеальном перемешивании материалов $B \rightarrow 0$. Для многих практических случаев при производстве катализаторов коэффициент неоднородности не должен превышать 10%. Значение B уменьшается с увеличением продолжительности смешения. Однако для конкретных сыпучих материалов каждый тип смесителя характеризуется предельным значением коэффициента неоднородности $B_{пр}$. При достижении $B_{пр}$ скорость смешения становится равной скорости обратных процессов — сепарации, расслаивания. В лучших современных конструкциях смесителей удается достигать такого смешения, при котором $B = 2\%$ [71].

Для перемешивания сыпучих материалов применяют смесители как периодического, так и непрерывного действия [71—74]. Из смесителей периодического действия наиболее распространены барабанные со шнековым питанием и разгрузкой, одно- и двухвалковые лопастные с реверсивным приводом, а также аппараты с кипящим слоем. Качество смешения регулируют временем проведения операции т.

Производительность (кг/ч) барабанного смесителя можно рассчитать по формуле

$$G_6 = 60 \frac{v_6 \Phi \rho}{\tau} \quad (\text{IV. 15})$$

где v_6 — объем барабана, м^3 ; $\Phi \approx 0,4$.

Оптимальную рабочую частоту вращения (об/мин) рассчитывают по эмпирической формуле

$$n = (1500 - 2000) \sqrt{d_3 / r_{\text{вр}}} \quad (\text{IV. 46})$$

где $r_{\text{вр}}$ — радиус вращения корпуса смесителя.

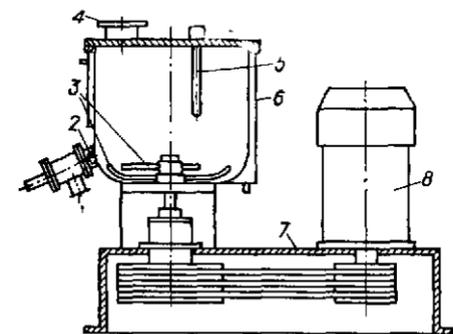


Рис. 112. Лопастной смеситель с механическим псевдооживлением:

1 — штуцер для выгрузки смеси; 2 — затвор; 3 — мешалка; 4 — штуцер для загрузки исходных материалов; 5 — направляющая лопатка; 6 — корпус; 7 — рама; 8 — электродвигатель.

Конструкция смесителей периодического действия с кипящим слоем принципиально не отличается от конструкций аналогичных аппаратов для сушки зернистых материалов. Часто сушку и последующее смешение высушенного продукта с другими компонентами проводят в одном аппарате. Условием нормальной работы таких смесителей является отсутствие уноса самых легких и мелких частиц при взвешивании наиболее крупных и тяжелых зерен смешиваемых компонентов. Необходимые расчеты проводят по уравнениям (IV.29) — (IV.30). При смешении тонкодисперсных порошков, склонных к слипанию и вызывающих образование в слое каналов или крупных агрегатов, над решеткой устанавливают лопастную мешалку. Отношение высоты слоя к диаметру смесителя не должно превышать 1,5.

Для катализаторных производств наиболее перспективны циркуляционные смесители с псевдооживлением сыпучего материала быстровращающимся ротором. В зависимости от конструкции ротора смесители бывают лопастные, шнековые, с вращающимся конусом. На рис. 112 показан смеситель, перемешивающий орган которого составлен из двух мешалок. Он предназначен для смешения легких сыпучих материалов ($\rho \leq 800 \text{ кг/м}^3$), обеспечивает высокое качество смешения ($B = 2,0 \div 5\%$) и большую удельную производительность. Полезная емкость корпуса у большинства отечественных и зарубежных смесителей не превышает $0,3 \text{ м}^3$. Хорошее качество смешения ($B = 7,5\%$) достигается за 2—5 мин.

Технико-экономические показатели смесителей

Смеситель	Удельная производительность		Удельные энергозатраты, кВт·ч/т	Коэффициент неоднородности, % (время смешения, ч)	Назначение смесителя
	м ³ /(ч·м ²)	м ³ /(ч·м ³)			

Периодического действия

Цилиндрический барабанный	0,04—0,15	0,16—0,65	3,0—11,6	20—22 (1—4)	Для грубого смешения высокоабразивных материалов с хорошей сыпучестью
Конический барабанный	0,05—0,12	0,22—0,65	2,2—6,7	10—18 (1—3)	
Бицилиндрический	0,06—0,07	0,32—0,65	2,7—5,3	10—15 (1—2)	
Биконический	0,07—0,12	0,32—0,6	2,7—5,5	6—12 (1—2)	То же при необходимости частой чистки смесителя
Червячно-лопастной	0,22	1,6	12—17	12—14 (0,5)	
Ленточный	0,23	1,1	7,5—11	15—20 (1)	Для грубого смешения малосыпучих материалов с увлажнением
Плужковый	0,05	1,6	11—15	15—20 (1)	
Смесительные бегуны	0,17—0,33	—	0,5	4—14 (0,1)	Для приготовления плотных сыпучих масс с малым содержанием воздуха
Шнековый со взвешенным слоем	5	3	—	—	Для высококачественного смешения легких малоабразивных сыпучих материалов
Дисковый со взвешенным слоем	3,3	3	16—25	— (0,1)	
Лопастной со взвешенным слоем	3,3	1,7	3—5	2,0—5 (0,2)	
Центробежный с вращающимся конусом	0,5	1,4	1	2—5 (0,25)	Для высококачественного смешения сухих материалов с большой разницей плотностей

Смеситель	Удельная производительность		Удельные энергозатраты, кВт·ч/т	Коэффициент неоднородности, % (время смешения, ч)	Назначение смесителя
	м ³ /(ч·м ²)	м ³ /(ч·м ³)			
Непрерывного действия					
Вибросмеситель ВС-200Н	1,6	40—50	1—1,5	5	Для высококачественного смешения увлажненных или малосыпучих материалов
Червячно-лопастной одновалковый	1—1,2	30	0,3—0,6	25—30	
Червячно-лопастной двухвалковый	1—2	5—10	0,8—1,2	15	Для грубого смешения с увлажнением
Гравитационный	1	5—10	0	3—5 (0,006)	
					Для высококачественного смешения материалов с хорошей сыпучестью

Промышленность выпускает свыше 15 типов смесителей. Эффективность их работы оценивают:

1) удельной производительностью, измеряемой съемом готовой смеси с 1 м³ внутреннего объема смесителя [м³/(ч·м³)] или приходящейся на 1 м² занимаемой производственной площади [м³/(ч·м²)];

2) удельными энергозатратами (кВт·ч/т), характеризующими расход энергии, необходимой для смешения 1 т продуктов;

3) величиной достигаемого коэффициента неоднородности (%).

Технико-экономическое сравнение основных типов смесителей представлено в табл. 12 [71].

Смесители пастообразных материалов

Для подготовки и обработки паст с незначительной вязкостью (до 20—40 Па·с) используют различные тихоходные мешалки с подвижными чашами (дежами).

Для перемешивания паст средней вязкости [75, 76] можно применять роторные смесители, из которых пасты выгружают механизированным способом (опрокидыванием корпуса) или через нижний спусковой клапан. Перспективно применение двухроторных смесителей с реверсивным шнеком, предназначенным для механизации разгрузки готовой смеси и ее уплотнения (рис. 113). Перемешивающими органами служат Z-образные лопасти 3, вращающиеся навстречу одна другой с частотой 20—40 об в 1 мин. Масса при этом движется к центру камеры смешения 1. Шнек 2 транспор-

тирует массу в направлении периферии камеры и сбрасывает ее на быстроходные лопасти. Смесь выгружается через фильеру 5. Аппараты-мешатели выпускают емкостью от 40 до 2500 л.

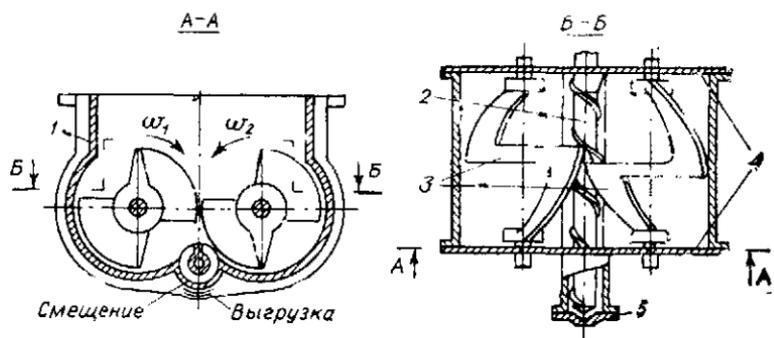


Рис. 113. Двухроторный смеситель с транспортирующим шнеком:

1—камера смещения, 2—реверсивный шнек; 3—лопасти; 4—торцевые съемные крышки; 5—фильера.

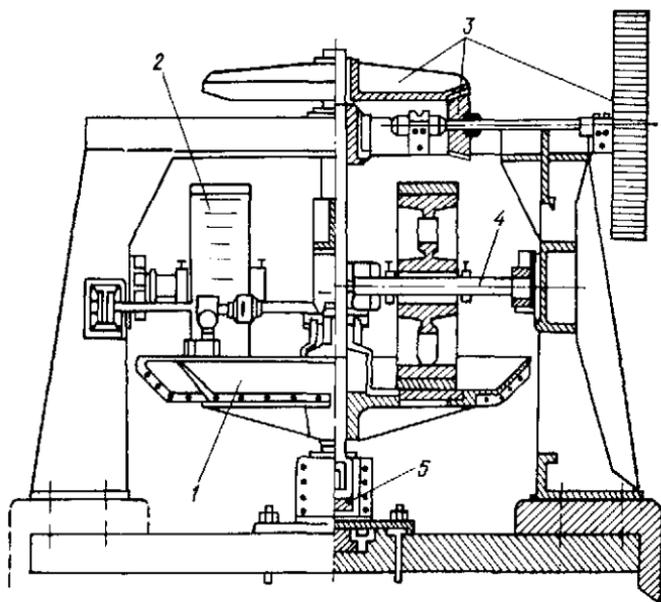


Рис. 114. Смесительные бегуны для обработки густых катализаторных масс:

1—чаша; 2—катки; 3—элементы привода; 4—ось мажков; 5—подпятник.

Перемешивание и подготовку густых паст (например, при введении пластификаторов и других добавок в катализаторную массу перед формовкой) часто проводят в смесительных бегунах (рис. 114). Исходную массу загружают во вращающуюся чашу 1 с диаметром 1—2 м и частотой вращения 15—20 об/мин. Перемешивание

обеспечивают катки 2, вращающиеся вокруг оси 4 при движении чаши 1. Масса катков составляет обычно не менее 1 т. Смешение в бегунах часто совмещают с измельчением.

Машины для формовки и гранулирования

Формовка и гранулирование служат для получения контактной массы в виде частиц определенных размеров и формы, обеспечивающих необходимые кинетические параметры проведения каталитического процесса (скорость, избирательность) при допустимых энергетических затратах на продавливание реагентов через слой катализатора и высокой его прочности. Катализаторы выпускают

в виде порошков, зерен неправильной формы, цилиндров, таблеток, колец, сфер.

Порошкообразные и кусковые катализаторы, применяемые в жидкофазных процессах, обычно получают измельчением термообработанной контактной массы в мельницах или дробилках. Катализаторы микросферической формы получают также путем сушки суспензий на распылительных сушилках. Для выпуска катализаторов правильной геометрической формы применяют различные формовочные машины и устрой-

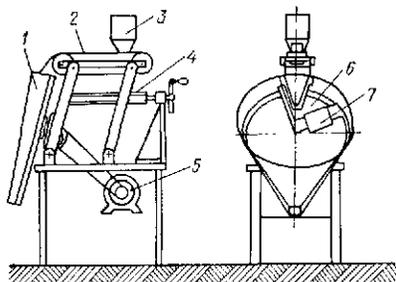


Рис. 115. Дискový гранулятор:

1 — кожух; 2 — ленточный питатель; 3 — бункер; 4 — винтовой механизм регулировки наклона диска; 5 — привод; 6 — диск; 7 — разгрузочная течка.

ства. Несмотря на многообразие конструктивного оформления, в основу работы этих машин положен один из следующих способов формовки: коагуляция, обкатка, выдавливание (экструзия) и пресование. Вопросы проведения коагуляции и конструктивного оформления процесса достаточно подробно рассмотрены на примере производства алюмосиликатных катализаторов и носителей в гл. III, а также в работах [77—79].

Шарикоделательные машины. Простейшей машиной для получения частиц сферической формы является дискový гранулятор (рис. 115).

Основной элемент гранулятора — диск 6, вращаемый с помощью привода 5. Увлажненный порошок из бункера 3 ленточным питателем 2 подают в секторную коробку, образованную поверхностью диска 6 и бортиками течки 7. При вращении диска гранулируемый материал закатывается в шарики, причем их размер обусловлен частотой вращения и наклоном диска. Наклон регулируют с помощью винтового механизма 4. Описанная конструкция принципиально позволяет получать шарики диаметром 0,3—5 мм [77, 79]. Однако высокая неоднородность гранул по диаметру, нестабильность работы, необходимость поддерживать в исключительно узких пределах консистенцию исходного материала ограничили область применения такого гранулятора лишь опытными производствами.

На рис. 116 представлена схема формирующего устройства шарикоделательной машины «Франкома» (ФРГ), применяемой при формировании катализаторов некоторыми зарубежными фирмами.

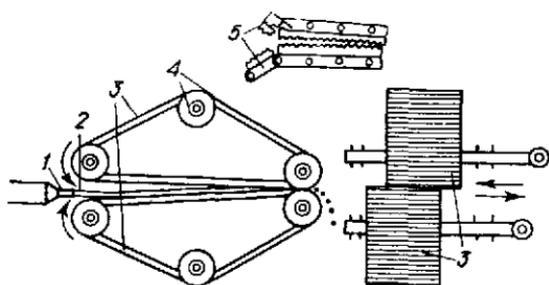


Рис. 116. Формирующее устройство шарикоделательной машины «Франкома»: 1—фильера экструдера; 2—жгут пасты; 3—ленты; 4—натяжные и приводные ролики; 5—звенья.

Закатка жгутиков пасты происходит в зазоре между лентами 3, состоящими из шарнирносоединенных звеньев 5 с поперечными радиальными канавками. Лента совершает сложное движение, которое можно разложить на продольное транспортирующее и возвратно-поступательное закатывающее. Необходимым условием нормальной работы машины является строгая синхронизация скорости истечения жгутов пасты 2 из фильеры 1 экструдера и транспортирующей составляющей скорости движения лент.

Наиболее совершенная машина для закатки сферических гранул разработана в ИркутскНИИХиммаше [80]. Машина (рис. 117) состоит из двух основных узлов: а) вертикального экструдера с неподвижным шнеком 3 и вращающимся с частотой 20—30 об в 1 мин корпусом 2 и фильерной головкой 6; б) вращающихся барабанов 7 и 8 с кольцевыми канавками на цилиндрических поверхностях, соприкасающихся друг с другом по образующей.

Из фильерной головки 6 экструдировается одновременно до 18-ти жгутиков пасты 1, которые последовательно подводятся к месту соприкосновения барабанов. При захвате жгутика барабанами происходит его разрезание на равные доли с последующей закаткой в сферические гранулы в цилиндрическом канале, образованном сопрягаемыми канавками на поверхности барабанов. Закатка обеспечивается вследствие разности линейных скоростей движения поверхностей барабанов. Диаметр большого барабана — 0,24 м, малого — примерно 0,1 м, длина — 0,22 м. Частота вращения большого барабана — 60—70 об/мин, малого — 5—8 об/мин.

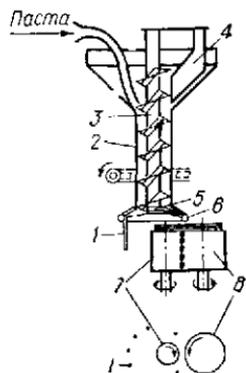


Рис. 117. Шарикоделательная машина конструкции ИркутскНИИХиммаша:

1—жгут пасты; 2—корпус экструдера; 3—шнек; 4—скребок для очистки приемной части корпуса; 5—воршитель; 6—фильерная головка; 7 и 8—малый и большой барабаны.

Для рассмотренной конструкции требования к стабильности скорости экструзии менее жестки, чем для машины «Франкома». Исключение большого числа шарнирных соединений способствует высокой надежности работы. Значительно упрощена система очистки поверхности канавок от подсохшей пасты. Для чистки каждый барабан оборудован гребенками из фторопласта, войлока и других материалов. Машины успешно эксплуатируются в различных катализаторных производствах отечественной промышленности [80].

Шнековые прессы для формовки цилиндрических гранул. В этих машинах формовку проводят путем выдавливания влажной катализаторной массы через отверстия формующей головки с последующим разрезанием жгутов на равные доли. По принципу создания давления, необходимого для экструзии, различают *шнековые (червячные)* и *гидравлические машины*. Последние из-за относительной сложности получения непрерывного цикла выдавливания массы пока применяют лишь в опытных производствах.

Главным рабочим органом шнековой машины является массивный винт (шпек, червяк), заключенный в стальной цилиндр. В некоторых формовочных машинах может быть несколько винтов, которые не только транспортируют массу и создают необходимое давление, но и смешивают, пластифицируют, уплотняют ее, а также интенсифицируют подсушку. Загрузочные устройства могут включать в себя бункеры с мешалками, вибропитатели, питающие шнеки, валки и другие узлы. На рис. 118 приведен шнековый пресс-формователь с гранулятором М-105, используемый в производстве катализатора конверсии метана, а также для экструзионной формовки алюмооксидных и других катализаторных паст [81]. Исходная паста из загрузочного устройства 3 захватывается двумя Z-образными лопастями 4 и принудительно вмазывается в межвитковое пространство шнека 9. Шпек перемещает массу к формующей головке 2 и выдавливает ее в виде цилиндрического жгута. Жгут с помощью электромагнитного устройства отсекается от головки, падает на дисковые ножи 6, разрезается на отдельные цилиндрические гранулы диаметром 14 мм и длиной 14 мм и подается на транспортер. Частота вращения шнека составляет 15—67 об/мин, производительность машины по исходной массе — 150—200 кг/ч.

На рис. 119 представлена конструкция сушильно-формовочной машины СФМК-100 для формовки гранул из чистого или промотированного солями пасты гидроксида алюминия с влажностью 76—84%, а также для использования в производстве алюмооксидных носителей для платинового, молибденового и других катализаторов.

Исходную пасту подают в питатель-дозатор 4 с загрузочным шнеком диаметром 124 мм и двумя Z-образными горизонтальными валками, вращающимися в противоположных направлениях и перемещающими материал в смеситель 3. Вместимость смесителя составляет 300 л, его рабочие органы — также Z-образные лопасти. При перемешивании пасты происходит ее подсушка в результате

обогрева смесительной камеры паром. В нижней части смесителя размещен формующий шнек 2 диаметром 90 мм, позволяющий получать жгуты цилиндрической формы. Частоту вращения шнека

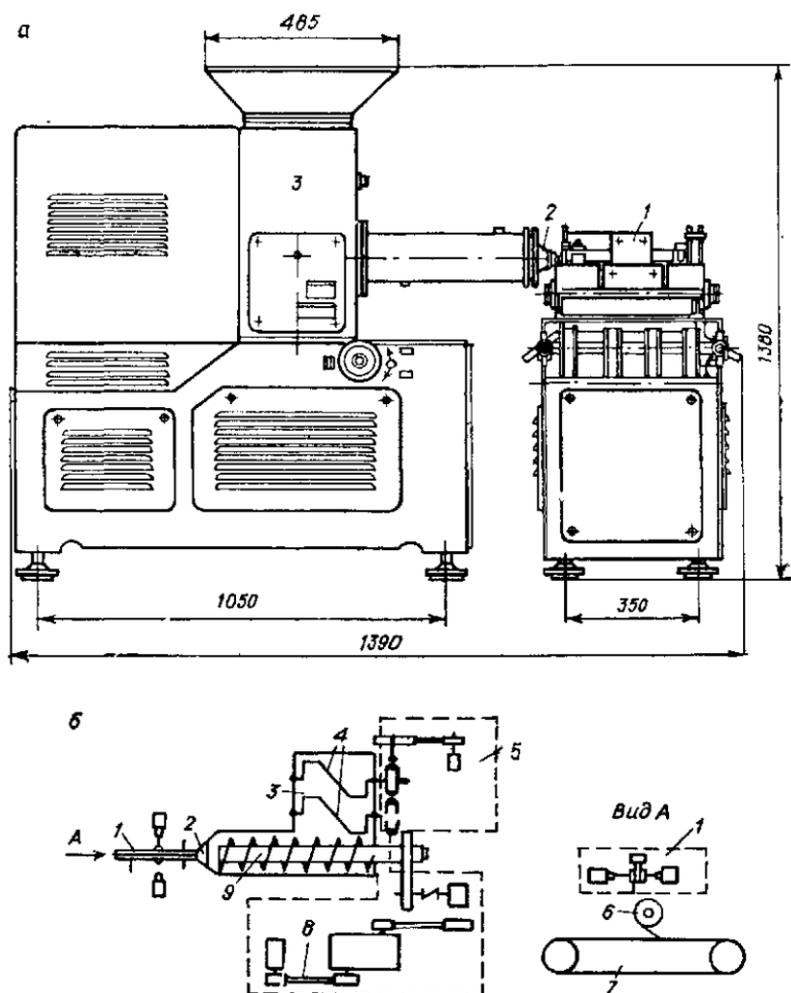


Рис. 118. Общий вид (а) и кинематическая схема (б) шнекового пресса-формователя с гранулятором:

1—электромагнитный отсекатель; 2—формующая головка; 3—загрузочное устройство; 4—лопасти; 5—привод загрузочного устройства; 6—дисковые ножи; 7—транспортер; 8—привод шнека; 9—шнек

регулируют в пределах от 7,4 до 33 об/мин. Гранулятор снабжен струнным срезающим устройством.

В последние годы проведены большие исследования по влиянию вакуумирования при экструзии на свойства гранул [82]. Показано, что при остаточном давлении 46,5—53,2 кПа прочность образцов

на сжатие увеличивается в 1,6—4 раза. Даны рекомендации по конструированию экструзионных машин с вакуумированием.

Устройства для уплотнения порошков с малой сыпучестью устанавливают обычно перед таблеточными машинами. Уплотнение целесообразно проводить в две стадии, включающие предварительное обезгаживание материала и подпрессовку его при помощи

а

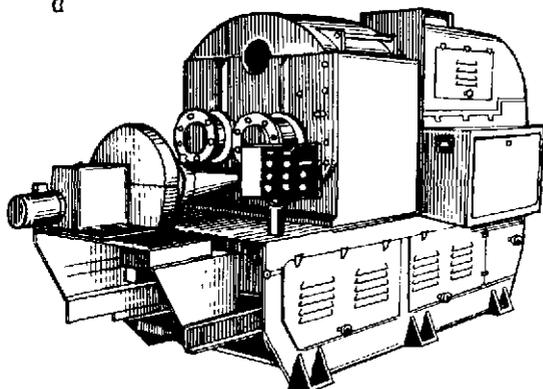
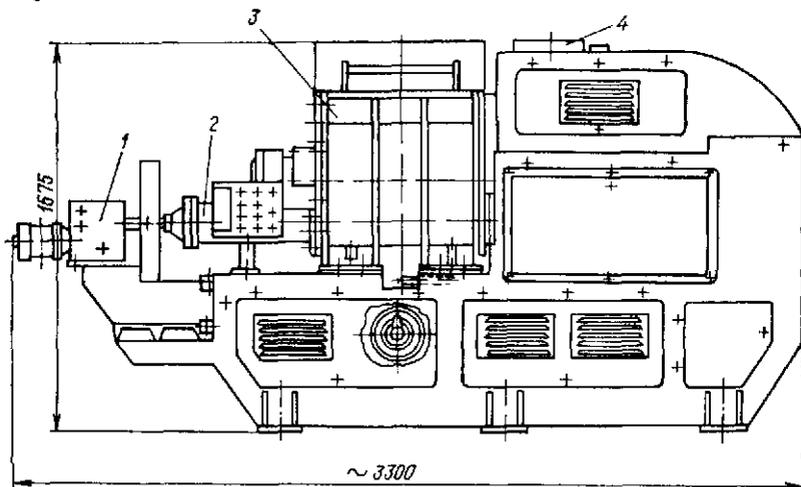


Рис 119 Общий вид (а) и компоновка узлов (б) сушильно-формовочной машины СФМК-100:

1—гранулятор; 2—формующий шнек; 3—смеситель с паровым обогревом; 4—питатель-дозатор.

б



жестких вращающихся валков. На рис. 120 представлена схема одного из устройств для уплотнения порошков [83].

Из бункера исходный материал попадает на полые секторные барабаны 2 системы предварительного уплотнения. Перфорированная поверхность 3 барабанов покрыта слоем фильтрующей ткани 4. Секторы барабанов посредством распределительного устройства 8 связаны с системами разрежения (А), нормального давления (Б) и нагнетания (В). Барабаны 2 вращаются навстречу друг другу

При попадании порошка в клинообразную полость между барабанами происходит его сжатие, сопровождающееся обезгаживанием вследствие отсоса воздуха и газов системой разрежения. Материал при этом оседает достаточно плотным слоем на фильтрующей ткани 4. При дальнейшем вращении барабанов соответствующие секторы соединяются с системой нормального давления, и с помощью ножей 5 основной материал снимают с поверхности. Для более полной очистки секторы барабанов соединяют с системой нагнетания и за счет избыточного давления 13,3—19,9 кПа проводят отдувку

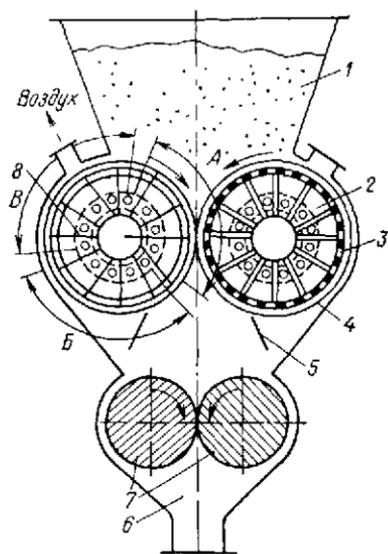
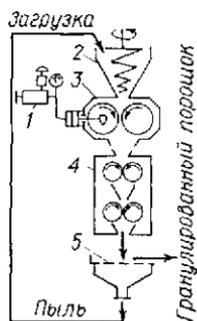


Рис. 120. Устройство для уплотнения токсодисперсных порошков:

1—бункер, 2—секторный барабан, 3—перфорированная поверхность; 4—ткань; 5—нож; 6—течка, 7—валяцы; 8—распределительное устройство.

Рис. 121. Схема уплотнителя-гранулятора:

1—стабилизатор давления, 2—загрузочное устройство, 3—палочковый пресс; 4—дробилка; 5—вибросито.



ткани от прилипших частиц. Отсос воздуха осуществляют через патрубок. Материал после предварительного уплотнения попадает на вращающиеся жесткие вальцы 7 и по течке 6 поступает на таблетирование.

При диаметре барабанов 360 мм, длине 500 мм и частоте вращения 6—10 об/мин производительность уплотнителя составляет 400—600 кг/ч. Степень уплотнения зависит от дисперсности порошка. В среднем порошок уплотняется в 1,3—2 раза. В некоторых конструкциях машин, например У-210 (СССР), WP 150-E515 фирмы «Александрверк» (ФРГ), К 1500/200 фирмы «Хутт» (ФРГ), подготовка порошка перед таблетированием включает операции прессования порошков в брикеты или ленту на валковом прессе, измельчения брикетов, отсева гранулированного порошка [84]. Типичная схема такого уплотнителя показана на рис. 121. Усилие прессования составляет 10—15 т, производительность — 100—200 кг/ч при занимаемой площади 1,6—3 м².

Применение подобных устройств для предварительного прессования позволяет увеличить прочность таблеток катализатора и улучшить стабильность их свойств [84].

Таблеточные машины. Применяемые в катализаторных производствах таблеточные машины подразделяют по типу механизма, осуществляющего прессование, на *кривошипные* и *кулачковые*, по положению оси перемещения рабочих органов — на *вертикальные* и *горизонтальные*, по характеру движения прессуемого материала — на *периодические* и *непрерывнодействующие*. Независимо от

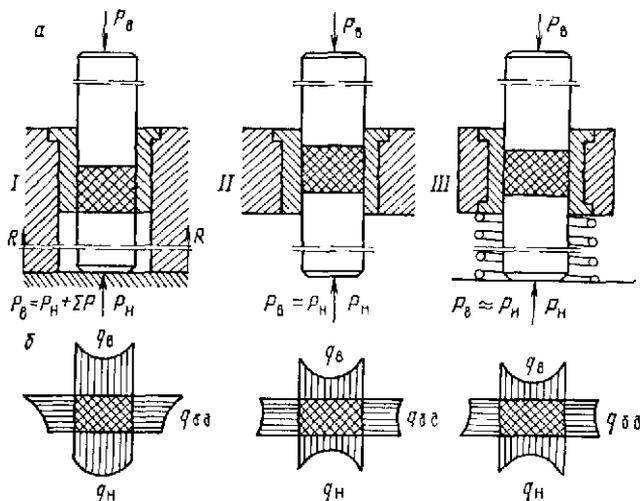


Рис. 122. Схемы прессования (а) и эпюры давления (б):

I — одностороннее прессование; II — двустороннее прессование; III — двустороннее прессование в «плавающей» матрице.

конструкции перечисленных разновидностей машин прессование осуществляют лишь в двух вариантах — с односторонним или двусторонним приложением усилий. Схемы прессования и эпюры давления представлены на рис. 122.

При одностороннем прессовании уплотнение достигается вследствие перемещения только верхнего пуансона. Нижний пуансон при этом выполняет функции дна формы, и его приводят в движение лишь для выталкивания таблетки после прессования. Усилие прессования P_b превышает силу давления на нижний пуансон P_n на величину сил трения таблетки о стенки матрицы. Удельное давление на верхнюю часть таблетки q_a на 15—20% больше, чем на нижнюю q_n , а боковое давление q_b и равномерно по высоте и уменьшается сверху вниз. Соответственно снижается и прочность таблетки. При двустороннем прессовании оба пуансона движутся одновременно навстречу друг другу, т. е. $P_b = P_n$ и $q_a = q_n$. Плотность и прочность таблетки незначительно понижаются в середине. Для получения достаточной прочности таблетки необходимые уси-

лия при двухстороннем прессовании значительно ниже, чем при одностороннем. Это позволяет резко уменьшить энергетические затраты и металлоемкость таблеточной машины. При применении «плавающей» матрицы достигается двухстороннее прессование, хотя уплотнение обусловлено движением лишь одного пуансона. Вопросы конструирования таблеточных машин и технологии таблетирования рассмотрены в работах [85—91].

В малотоннажных производствах применяют *кривошипно-шатунные машины* одностороннего прессования. Более широкое применение находят *механические вертикальные многопуансонные роторные машины* с кулачковым механизмом привода и двухсторонним прессованием. Роторные машины обладают большей производительностью, так как непрерывное транспортное движение объекта обработки (пресс-порошка) совмещается с выполнением операций технологического цикла. Их металлоемкость и энергетические затраты, отнесенные к единице объемной производительности, в 2—3 раза ниже, чем кривошипных.

В таблеточной машине, разработанной Уральским научно-исследовательским химическим институтом (УНИХИМ), движение от кривошипно-шатунного механизма передается каретке с 25 комплектами подвижных пуансонов и матриц, имеющих возможность перемещения относительно друг друга. Каретка совершает возвратно-поступательные движения в горизонтальной плоскости. Узел прессования представлен на рис. 123.

При движении каретки вправо матрицы 1 и пуансоны 2 входят через отверстия в лоток 3, заполненный катализаторным пресс-порошком 4. При входе в отверстия пуансоны останавливаются, а матрицы продолжают движение и заполняются порошком. При дальнейшем движении каретки в сторону неподвижных пуансонов 5 игла 7 выдавливает излишки порошка через боковые отверстия в пуансоне 2 и матрице 1 с последующим уплотнением его и прессованием. При ходе каретки влево пуансоны 2 после вывода из лотка останавливаются, а матрицы 1 продолжают движение, и таблетки выталкиваются. Для перекрытия отверстий в лотке после выхода пуансонов и матриц предусмотрены специальные шторки. Длина таблеток регулируется передвижением пуансонов 5. Полученные таблетки имеют кольцеобразную форму с диаметром кольца до 12 мм.

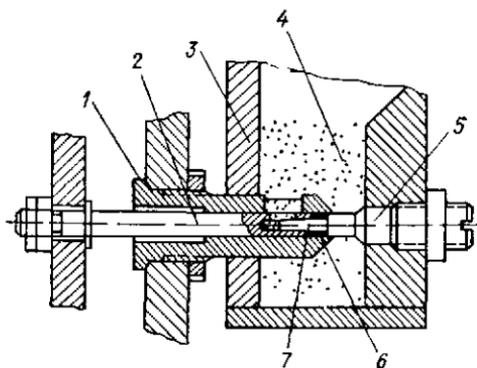


Рис. 123. Узел прессования машины конструкции УНИХИМа для получения таблеток кольцеобразной формы

1—матрица 2—подвижный пуансон 3—лоток, 4—порошок, 5—неподвижный пуансон, 6—зона прессования, 7—игла неподвижного пуансона

В роторных таблеточных машинах (РТМ) (рис. 124) комплекты прессующих пуансонов 9, 11 расположены вертикально по окружности над столом 10 и под ним. Ротор, включающий стол и прессинструмент, установленный в верхнем 7 и нижнем 12 направляющих дисках, вращается вокруг общего центрального вала 5. Возвратно-поступательное движение толкателей с пуансонами 9, 11,

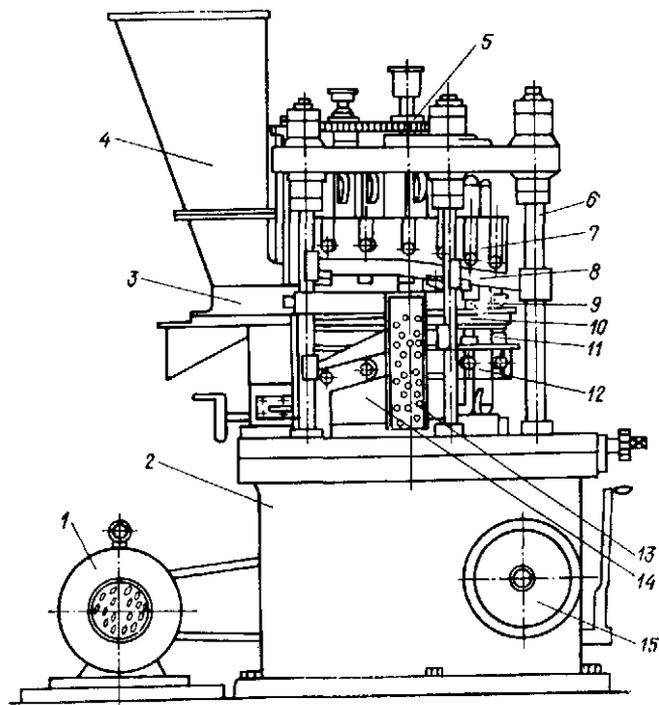


Рис. 124. Таблеточная роторная машина:

1—электродвигатель; 2—станция; 3—приемник с виброритателем; 4—бункер; 5—центральный вал; 6—колонна; 7, 12—направляющие диски с пуансонами; 8, 14—горки; 9, 11—пуансоны; 10—стол; 13—лоток; 15—штурвал для ручного поворота ротора.

обеспечивающее необходимую последовательность операций таблетирования, осуществляют с помощью специальных профильных копиров 8, 14, называемых верхней и нижней горками. Матрицы расположены по окружности в гнездах стола. В машинах, применяемых в катализаторных производствах, обычно установлено 20—50 матриц и столько же пар толкателей с прессующими пуансонами. При вращении ротора и соответствующих последовательных перемещениях пуансонов 9, 11 проводят загрузку, прессование порошка и выталкивание таблеток.

За один оборот стола в различных конструкциях машин совершается один, два, три и даже четыре полных цикла таблетирования. В соответствии с кратностью действия машина снабжена одним, двумя и более питателями 3, копирами давления, разгрузоч-

ными приспособлениями и т. д. Для осуществления двухстороннего прессования верхняя и нижняя горки на участке прессования имеют одинаковый профиль и симметричное расположение. Подбором соответствующего профиля копиров можно организовать прессование с выдержкой давления, а также двух- или трехступенчатое прессование, позволяющее получить таблетки с более высокой прочностью и однородностью. Пресс-порошок поступает из бункера 4 в приемник 3 с механическими ворошителями или пневматическими вибраторами. Таблетки с помощью специального устройства сбрасываются в приемный бункер по лотку 13. Глубина заполнения матрицы и степень сжатия пресс-порошка регулируется положением нижних пуансонов и нижнего копира на участке прессования.

Для поддержания давления прессования в заданных пределах и предохранения исполнительных механизмов от перегрузки на многих конструкциях машин устанавливаются механические, гидравлические или гидропневматические компенсаторы давления с выводом регистрирующего манометра на пульт управления.

В старых конструкциях таблеточных машин усилие прессования обеспечивается с помощью неподвижных копиров 1, 19 (рис. 125). При этом ползуны, на которых закреплены пуансоны, имеют боковые 9 и торцевые 3 ролики. Перемещение пуансонов в вертикальном направлении происходит при накатывании роликов на соответствующие участки копира. В современных машинах с низкой металлоемкостью используют пуансоны с особо спрофилированными головками, движущиеся при дозировке, выталкивании и сбрасывании таблетки по профилю соответствующих копиров, а на участке прессования обкатывающие прессующие ролики (рис. 126).

Увеличение диаметра прессующих роликов способствует снижению контактных напряжений при прессовании, улучшает качество таблеток и повышает долговечность узла прессования. Однако при этом увеличиваются габариты и масса машины. Для машин с усилием прессования до 15 т радиус ролика не должен превышать 150 мм.

В различных катализаторных производствах нашли применение отечественные машины типа Б001Б производительностью 96 000 табл/ч, РТМ-28 (20 000—30 000 табл/ч) и ТП-40 (70 000—80 000 табл/ч).

Эксплуатационные характеристики роторных машин представлены в табл. 13 [89].

При разработке новых таблеточных машин основное внимание уделяется решению двух задач — достижению высокой штучной производительности при снижении металлоемкости и обеспечению требуемого качества таблеток при максимальной производительности машины [90].

Производительность машины (шт/ч)

$$Q = KN \frac{\omega_p}{t} \quad (\text{IV. 47})$$

где K — кратность действия (позиционность); N — число отверстий в матрице (число пуансонов на одном толкателе); ω_p — окружная скорость ротора, м/с; t — шаг по матрицам, м.

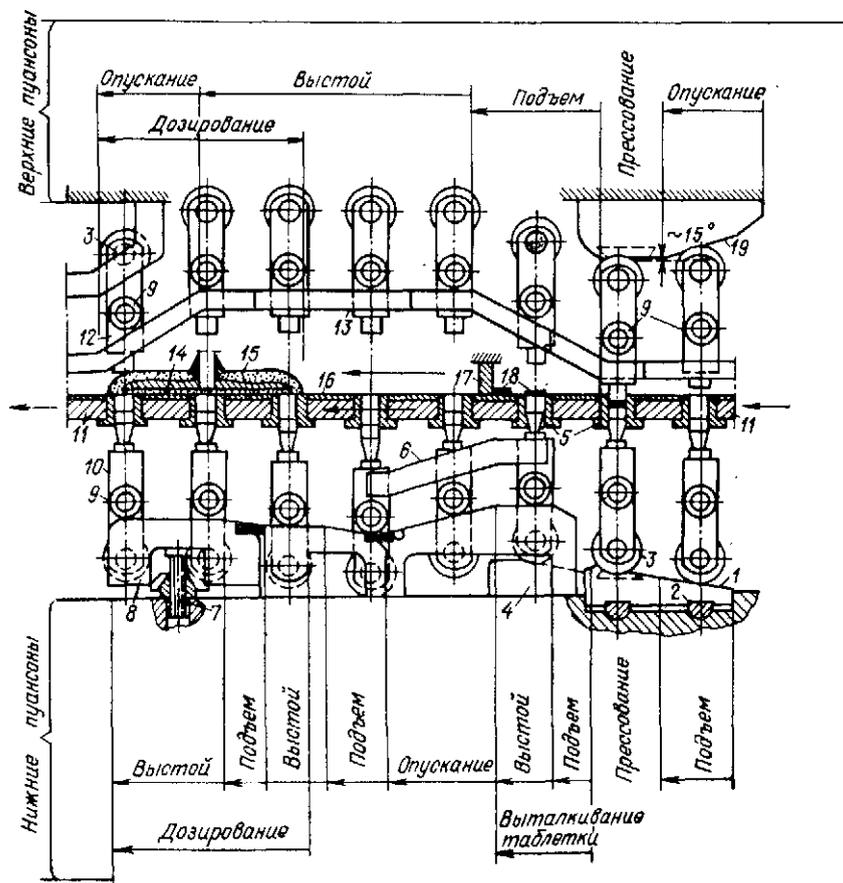


Рис. 125. Развернутая схема работы таблеточной машины с неподвижным прессующим копиром:

1, 19 — прессующие копиры; 2 — регулятор усилия прессования; 3, 9 — торцевые и боковые ролики; 4 — копир-выталкиватель; 5 — матрицы; 6, 13 — направляющие копиры; 7 — регулятор дозировки; 8 — копир участка загрузки; 10, 12 — пуансоны; 11 — ротор; 14 — ворошитель; 15 — приемник пресс-порошка; 16 — обличовка ротора; 17 — упор для сброса таблетки; 18 — таблетка.

Из уравнения (IV. 47) следует, что производительность можно увеличивать, повышая K , N , ω_p и число пар толкателей (или матриц), которое обратно пропорционально t .

Опыт эксплуатации машин показал [89, 90], что, исходя из металлоемкости, оптимальная кратность действия $K = 2$. При $K > 2$ существенно усложняется управление и настройка машин, не обеспечивается необходимое качество таблеток.

Установка на одном толкателе нескольких пуансонов, т. е. использование многотемпельного пресс-инструмента, равносильна применению многопозиционной машины с числом позиций, равным

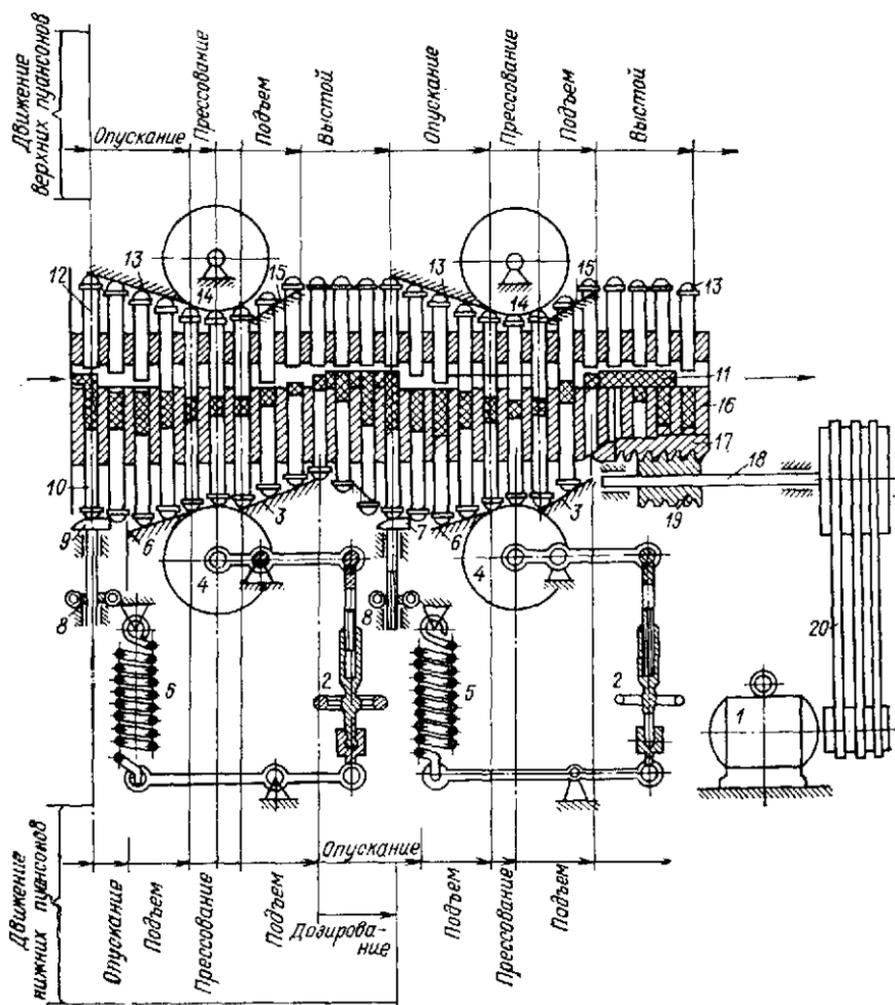


Рис. 126. Развернутая схема работы роторной машины двойного действия с прессующим роликом:

1—электродвигатель; 2—маховичок регулировки давления; 3, 15—кошеры выталкивателя; 4, 14—прессующие ролики; 5—пружины; 6, 13—кошеры для подпрессовки; 7, 9—дозировочные кошеры; 8—маховичок регулятора высоты таблеток; 10, 12—пуансоны; 11—распределитель порошка и упор для связывания таблеток; 15—ротор; 17—червячный венец; 18—вал; 19—червяк; 20—клиноремная передача.

числу отверстий в матрице. Однако из-за сложности технологии изготовления, значительных затрат времени на смену, регулировку и ремонт такого пресс-инструмента оптимальным является $N = 2 \div 4$ [90].

Эксплуатационные характеристики роторных таблеточных машин [89]

Катализатор	Марка машины	Диаметр изделя мм	Высота запылки мм	Частота вращения на боковую шай об/мин	Окружная скорость ротора м/с	Диаметр ротора мм
Меднооксидный	MT 3A	10	35	9,0	0,180	490
	DPID	10	25	8,6	0,135	600
Железохромо- вый 482	B001B	10	30	9,4	0,235	475
	DPID	10	16	8,6	0,270	600
Никель-хромовый	B2M/S	5	15	12,0	0,314	500
		9	18	12,0	0,210	500
ГИАП-5	DDS2	19	42	15,0	0,220	463
	D8118B	14	19	20,0	0,220	700
НТК-4	EIF11	6	12	40,0	0,314	300
НТК	MP-33	5	14	18,0	0,470	600
КНФ	B001B	5	15	12,0	0,300	475
Кальций-кадмий- фосфорный	HP III	5	12	18,0	0,350	550
	B2M/S	5	15	12,0	0,260	500

Необходимая стабильность качества таблеток обеспечивается при допуске на длину паусонов менее 0,05 мм Шаг по матрицам определяется наружным диаметром матрицы D_m и толщиной перемычки между отверстиями под матрицы Допустимые концентрации напряжений в матрице обеспечиваются при $t/D_m = 1,12 \div 1,3$; при этом отношение диаметра таблетки d_t к D_m составляет 0,45—0,6

Окружная скорость ротора ω_p ограничивается двумя основными технологическими факторами допустимой скоростью прессования и возможностью обеспечения требуемой дозировки при заполнении матрицы пресс-порошком Большинство машин эксплуатируются при $u_p = 0,2 \div 0,45$ м/с, хотя по конструкции они могут обеспечить $\omega_{p \text{ макс}} = 0,8 \div 1,55$ м/с Необходимым условием повышения ω_p является улучшение качества предварительной подготовки порошков перед таблетированием Из последних образцов отечественных РТМ следует отметить машину ТМ 2507 Она снабжена бесступенчатым регулятором числа оборотов ротора, имеет централизованную систему смазки, гидравлические компенсаторы давления, устройства для защиты трущихся поверхностей от попадания частиц прессуемого материала и другие усовершенствования

Основные характеристики машины ТМ 2507.

Развиваемое усилие прессования, т . . .	3
Диаметр ротора, мм . . .	500
Частота вращения ротора, об/мин . . .	12—36
Прессующие паусоны, пары . . .	45
Производительность машины, табл/ч . . .	65 000—194 000

Для прессования применяют одноштемпельный инструмент.

Из таблеточных машин зарубежного производства для прессования таблеток катализатора перспективны следующие 551 и 552-1

фирмы Стокс (США), Rotapress фирмы Манести (Англия), NDR-39 фирмы Килиан (ФРГ), В2М/S-S фирмы Хорн (ФРГ), Perfecta-31 фирмы В Фетте (ФРГ), НТ-D3 и НТ-SP53U фирмы Хата (Япония), 280-47 фирмы Колтон (США) и ряд других. Все эти машины обладают производительностью 170 000—300 000 табл/ч. На многих из них применяют многотемпелный пресс-инструмент.

В современных образцах роторных машин регулирование высоты таблетки и давления прессования осуществляют с помощью серводвигателей, управляемых с пульта. Они снабжены устройствами для отбраковки некондиционных таблеток, получаемых в период настройки машины, счетчиком числа таблеток, системой пылеудаления из рабочих зон. Значительно упрощен контроль за состоянием основных узлов машин и их эксплуатационное и профилактическое обслуживание.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Касаткин А Г Основные процессы и аппараты химической промышленности М Л, Химия 1971 784 с
- 2 Чернобыльский И И, Бондарь А Г, Гавевский Б А и др. Машины и аппараты химических производств М, Машиностроение 1975 455 с
- 3 Лебедев Н Н, Манаков М Н, Швецов В Ф Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза М, Химия, 1975 478 с
- 4 Данквертс П Газожидкостные реакции Пер с англ Под ред Гильденблата М, Химия 1973 296 с
- 5 Мухленов И П, Авербух А Я, Тумаркин Е С и др. Общая химическая технология Ч 1 М Высшая школа, 1977 286 с
- 6 Бретшнайдер С, Кавецкий В, Лейко Я и др. Общие основы химической технологии Л, Химия 1977 503 с
- 7 РТМ 144—66 Аппараты с перемешивающими устройствами, вертикальные. Перемешивающие устройства механические М, Комитет стандартов мер и измерительных приборов, 1969 20 с
- 8 Левеницкий О Инженерное оформление химических процессов Под ред Слишко М Г М, Химия, 1969 621 с
- 9 Крамерс Х, Вестергерп К Химические реакторы, расчет и управление ими М, Химия, 1967 264 с
- 10 Вэйлас С Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов Под ред Семенова П А М Химия 1967 414 с
- 11 Холланд Ф А, Чапман Ф С Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов М Химия, 1973 208 с
- 12 Ластовцев А М, Макаров Ю Н, Трошкин О А — Хим и нефтяное машиностроение 1968 № 11 с 12—14
- 13 Uhl V W, Root W Z — Chem Eng Progr Sump Ser, 1970 v 66, № 102, p 199—207
- 14 Gots R Chem Techn, 1970, Bd 22, № 11, S 645—647
- 15 Пат 3730486 (США)
- 16 Пат 1262974 (ФРГ)
- 17 Медведев В Д, Городинская С А — В кн Теплофизика и теплотехника № 24 Киев Наукова думка 1973 с 87—89
- 18 Медведев В Д, Измайлова А Н, Консетов В В Теория и практика перемешивания в жидких средах М НИИТЭХИМ 1976 с 161—166
- 19 Медведев В Д, Измайлова А Н, Цырина Н Г — В кн Труды VI Всесоюзной конференции по моделированию химических и нефтехимических процессов и реакторов «Химреактор 6» Т 3 Дзержинск 1977 с 194—199
- 20 Осипов А В, Лосик В И, Бобинцева Б А — Там же, с 239—249
- 21 Гуцин Ю А — Автореф канд дисс Л, ЛТИ им Ленсовета 1970
- 22 Хан О А, Гуцин Ю А — Цветные металлы, 1970, № 1, с. 29—31

- 23 Литвин А М Техническая термодинамика М, Госэнергоиздат, 1963 312 с
- 24 Эмирджанов Р Т Примеры расчетов нефтянозодских процессов и аппаратов Азнефтеиздат, 1956 422 с
- 25 Фридман Б Э Гидроэлеваторы М, Машгиз, 1960
- 26 Шугеев В Я, Авербах А Ю Воловод В Ф и др В кн Труды VI Всесоюзной конференции по моделированию химических и нефтехимических процессов и реакторов «Химреактор 6» Т 3 Дзержинск 1977 с 250—261
- 27 Васильцов Э А Новые методы перемешивания химического и нефтехимического машиностроение М ЦИНИТИХИМНЕфтехимаш, 1973 54 с
- 28 Судариков Б Н, Раков Э Г Процессы и аппараты урановых производств М, Машиностроение, 1969 383 с
- 29 Stilwell — Ind Eng Chem, 1957, v 49 № 2, p 245—248
- 30 Иоффе И И Письмен Л М Инженерная химия гетерогенного катализа Л, Химия, 1972 462 с
- 31 Исламов М Ш Печи химической промышленности Л, Химия, 1969 175 с
- 32 Плановский А Н Рамм В М, Каган С Э Процессы и аппараты химической технологии М, Химия, 1968 847 с
- 33 Поваров А И Гидроциклоны М Госгортехиздат, 1961 266 с
- 34 Козулин Н А, Горловский И Л Оборудование лакокрасочных заводов Л, Химия, 1968 584 с
- 35 Малиновская Г А Разделение суспензий в промышленности органического синтеза М Химия, 1971 318 с
- 36 Жужиков В А Фильтрование М, Химия, 1971 440 с
- 37 Пискарев И В — В кн Новые фильтровальные ткачи, 1960 № 5, с 26—29
- 38 Пискарев И В — Легкая промышленность 1957, № 7 с 8—9
- 39 Шибрнев Б В, Павловская Е И — Хим пром, 1963, № 2, с 232—235
- 40 Малиновская Т А, Миклина Л Н, Крутько С И и др — Там же, 1969, № 4 с 62—66
- 41 Гинзбург Э Н — ЖПХ, 1966, 38, № 7, с 1656—1659
- 42 Дзюбенко В М, Богданов Б В — Хим переработка древесины, 1966, № 20, с. 7—9
- 43 Успенский А В, Слепнев Л М — В кн Химическое машиностроение М, НИИХИММАШ вып 71, 1972, с 104—112
- 44 Успенский Л В, Дудкина Н Д — Там же, с 113—121
- 45 Жевановый А И Цвет мет, 1965, № 3, с 47—51
- 46 Пат 983989 (Англия)
- 47 Стеценко В И, Фортунатов Н С — Хим и нефть маш, 1967, № 3, с 12—14.
- 48 Korda P — Gen Chim 1956, v 76, № 4, p 109—111
- 49 Малиновская Т А Кобринский И А — Хим пром, 1968, № 1, с 47—49
- 50 Пат 114855 (ЧССР)
- 51 Лыков М В Сушка в химической промышленности М, Химия, 1970 429 с
- 52 Чернобыльский И И, Тананайко Ю М Сушильные установки в химической промышленности Киев Техника 1969 279 с
- 53 Романков П Г, Рашковская Н Б Смешка во взвешенном состоянии Л, Химия, 1968 358 с
- 54 Лебедева П Д Расчет и проектирование сушильных установок М, Госэнергоиздат, 1963 320 с
- 55 Лыков М В Леончик Б И Распылительные сушилки М, Машиностроение, 1966 331 с
- 56 Воробьев Х С Теплотехнические процессы и аппараты силикатных производств М, Высшая школа, 1965 773 с
- 57 Пажид Д Г Прахов А М, Равикович Б В Форсунки в химической промышленности М Химия 1973 221 с
- 58 Мерц Р Х, Беспалов В М, Тишкина Т Ф — В кн Химическое машиностроение Сборник трудов Вып 61 М, НИИХИММАШ, 1972, с 142—150
- 59 Забродский С С Высокотемпературные установки с псевдооживленным слоем М, Энергия, 1971 328 с
- 60 Сыромятников И И Рубцов Г К Тепловые процессы в печах с кипящим слоем М, Металлургия 1968 116 с
- 61 Махорин К Е, Гищенко А Т Высокотемпературные установки с кипящим слоем Киев, Техника, 1966. 189 с.

- 62 Мухленов И П, Анолин В Н, Проскураков В А и др Катализ в кипящем слое Л, Химия, 1971 312 с
- 63 Нехлебаев Ю П, Пузовский Е В — В кн Высокотемпературные эндотермические процессы в кипящем слое М, Металлургия, 1968, с 283—296
- 64 Свирдлов А А, Махорин К Е — Хим пром, 1968, № 7, с 59—61
- 65 Сиденко П М Измельчение в химической промышленности М, Химия 1977 368 с
- 66 Пито Р Проблема измельчения материалов и ее развитие М Стройиздат, 1964 112 с
- 67 Баниг Ф Г, Несвижский О А Механическое оборудование цементных заводов М Машиностроение 1975 318 с
- 68 Щупляк И А Измельчение твердых материалов в химической промышленности Л, Химия, 1972 61 с
- 69 Ким В С, Скачков В В Оборудование подготовительного производства заводов пластмасс М, Машиностроение, 1977 184 с
- 70 Ластовцев А М — В кн Тезисы докладов научно-технической конференции М, МИХМ, 1950 с 7—8
- 71 Завгородний В К, Калинин Э Л, Махаринский Е Г Оборудование предприятий по переработке пластмасс Л Химия, 1972 464 с
- 72 Макаров Ю И Аппараты для смешения сыпучих материалов М, Машиностроение, 1973 216 с
- 73 Штербачек Э, Тауск П Перемешивание в химической промышленности Л, Госхимиздат, 1963 416 с
- 74 Шаргородский А М, Журкин Ю М, Богданов В В Подготовка и смешение композиций Л, Химия, 1973 79 с
- 75 Торнер Р В Основные процессы переработки полимеров М, Химия, 1972 453 с
- 76 Рябинин Д Д, Лукач Ю Е Смесительные машины для пластмасс и резиновых смесей М, Машиностроение 1972 272 с
- 77 Давидяц А А, Пераушкин Н И Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикагелей М Химия 1972 168 с
- 78 Алиев В С, Ефремов С А — В кн Научные основы подбора и производства катализаторов Новосибирск СО АН СССР, 1964, с 438—449
- 79 Кановец П И — Там же, с 480—488
- 80 Кармишкин Б И — В кн Химическое машиностроение Вып 61 М, НИИХИММАШ 1972, с 47—55
- 81 Нефедов В Н, Черных Г В — Там же, с 95—103
- 82 Айзенштейн К С, Шивков А М — Там же, с 55—64
- 83 А с 187521 (СССР), Б И 1966, № 20
- 84 Талис Н С, Минченко В А — В кн Химическое машиностроение Вып 61 М, НИИХИММАШ, 1972, с 37—46
- 85 Кольман Иванов Э Э Таблетирование в химической промышленности М, Химия 1976 200 с
- 86 Казакова Е В — В кн Труды ГИАП, 1973, вып 19, с 70—76
- 87 Кольман Иванов Э Э — В кн Труды МИХМ, 1976, вып 49, с 139—143
- 88 Жданович Г М Теория прессования металлических порошков М, Металлургия, 1969 262 с
- 89 Талис Н С, Юрсаков А И, Зайцев В И и др — В кн Химическое машиностроение Вып 61 М, НИИХИММАШ, 1972, с 11—22.
- 90 Талис Н С — Там же с 23—36
- 91 Брегинский В А Прессование Л, Химия, 1973 96 с.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Исследование катализаторов должно носить комплексный характер, поэтому одновременно используют многие методы, позволяющие получить возможно более полные характеристики самих контактных масс, процессов и элементарных актов катализа. Однако при приготовлении катализаторов прежде всего необходимо определять их активность, макроструктуру (поверхность, пористость) и механическую прочность. Описанию этих трех основных методов определения и посвящена настоящая глава.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

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 контакта

$$\frac{dG_{\Pi}}{v d\tau} = k \Delta C \quad \text{или} \quad - \frac{dG_{\Pi}}{v d\tau} = k \Delta C \quad (V. 1)$$

Скорость реакции выражают нарастанием концентрации продукта C_{Π} во времени или степенью превращения x в целевой продукт основного исходного вещества (выход продукта), т. е. $dC_{\Pi}/d\tau$ или $dx/d\tau$. Если скорость реакции выражать через концентрацию основного исходного вещества (реагента) C_{κ} или через его начальную концентрацию C_{Π} и общую степень превращения, то искомая величина составит $-dC_{\kappa}/d\tau$ или $-C_{\Pi}dx/d\tau$. Определяющим во всех этих случаях будет произведение $k\Delta C$ [в литературе иногда вместо ΔC пишут $f(C_{\kappa})$].

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

выражается формулами

$$\frac{dG_{\text{п}}}{S_{\text{уд}} v d\tau} = k \Delta C \quad (\text{V. 2})$$

$$-\frac{dC_{\text{п}}}{S_{\text{уд}} d\tau} = \frac{C_{\text{п}}}{S_{\text{уд}}} \frac{dx}{d\tau} = k \Delta C \quad (\text{V. 3})$$

Существует много различных методов определения кинетических характеристик [1—3], которые могут быть разделены на две основные группы: 1) статические, осуществляемые в закрытых системах и 2) проточные — в открытых системах [4].

Статический метод

Реакцию проводят в замкнутом объеме до установления термодинамического равновесия либо до полного превращения одного из исходных реагентов. Концентрация реагентов изменяется от исходной до равновесной, соответственно изменяется и скорость реакции по закону действующих масс (основному закону кинетики). Для исследуемого объема при отсутствии диффузионных торможений и постоянстве температуры справедливы соотношения [2]

$$\frac{\partial C_i}{\partial l_j} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial l_j} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial \tau} = 0 \quad (\text{V. 4})$$

где C_i — концентрация компонента реакционной смеси;

T — температура; l_j — пространственные координаты реакционной системы; τ — время.

Часто статический метод используют для измерения скоростей реакций, приводящих к изменению числа молекул, что позволяет следить за ходом реакции по изменению давления. На рис. 127 приведена установка для изучения скорости реакции водорода с кислородом статическим методом [5]. Перед опытом в ней устанавливают вакуум 1,33 мПа. В процессе реакции через определенные промежутки времени измеряют давление, по изменению которого рассчитывают скорость реакции.

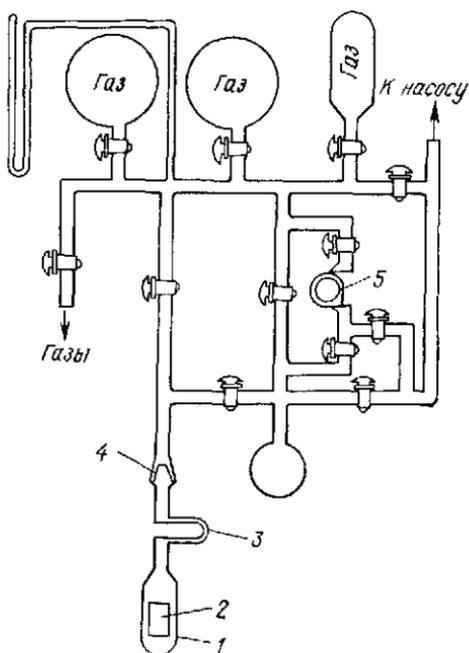


Рис. 127. Установка для изучения скорости взаимодействия водорода с кислородом:

1 — контактный кварцевый аппарат; 2 — палладиевая пластинка; 3 — U-образная трубка для вымораживания ртуть и паров смазки; 4 — шлиф; 5 — капилляр.

Основными преимуществами статического метода являются возможность работы с очень малым количеством исходных веществ и с катализатором в любой форме, а также получение всей кинетической кривой в одном опыте, высокая чувствительность и точность измерений. Однако правильность выводов из результатов, полученных этим методом, зависит от справедливости допущения квазистационарного протекания реакции. Статический метод рекомендуется применять в тех случаях, когда изменение состава реакционной смеси заметно не сказывается на составе и активности поверхности катализатора и когда изменение состава поверхности катализатора происходит гораздо быстрее, чем реакция.

Вариантом статического метода является проведение реакций в жидкой фазе [4] (например, гидрирование органических веществ). Из-за невысокой чувствительности метода (в отличие от статического метода в газовой фазе) обычно используют катализатор в виде зерен, порошков, но не в виде пленок или нитей.

К недостаткам статического метода следует отнести его интегральный характер (т. е. необходимость проводить дифференцирование опытных данных), возможные перепады температур и концентраций и ряд других. Поэтому в настоящее время этот метод находит весьма ограниченное применение при изучении активности промышленных катализаторов.

Проточные (динамические) методы

Наиболее распространенными являются проточные методы измерения каталитической активности [5—7]. В проточных установках поток реагентов пропускают с определенной скоростью через реакционный объем, содержащий катализатор, и производят замеры параметров процесса, анализы состава на входе в реактор, на выходе из него и по возможности в различных точках этого объема [8—10]. Проточные методы позволяют проводить кинетические исследования в установившихся условиях, т. е. при постоянстве исходных концентраций, температур, давлений, степени перемешивания и других параметров в каждом отдельном опыте. При переходе от одного опыта к другому изменяют определенные параметры процесса на заданное значение.

Ниже рассмотрены два наиболее распространенных типа проточного метода: проточный и безградиентный, проточно-циркуляционный [11—13].

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 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 (V.1) и (V.3). Аналитическое решение кинетических уравнений, как правило, возможно лишь с применением вычислительных машин. При их отсутствии прибегают к графическому дифференцированию зависимости $x = f(\tau)$, что вносит погрешности.

Основное достоинство проточного метода — возможность определения каталитической активности при стационарном состоянии катализатора. Существенный недостаток — невозможность прямого измерения скорости реакции и трудность осуществления в реальных условиях режима идеального вытеснения [2].

Однако ряд преимуществ проточного метода (простота конструктивного оформления, непрерывность работы, возможность проверки катализатора в условиях, близких к производственным) обеспечили ему широкое применение при изучении каталитических реакций окисления оксида углерода [14], сернистого ангидрида [15], аммиака [16], спиртов [17] и др. На рис. 128 приведена общая схема проточной установки для определения активности катализатора окисления SO_2 [15].

Газовую смесь через смеситель 2 направляют в реактор с контактной массой. Контактная трубка 3 помещена в электрическую печь 4, снабженную тремя самостоятельно регулируемымися нихромовыми спиралями. Это дает возможность регулировать температуру отдельно в разных частях слоя контактной массы с достаточным приближением к изотермичности. Колебания температуры по слою не должны превышать 5°C . Концентрацию сернистого ангидрида определяют до контактной трубки и после нее.

Применение проточного метода основано на принятии упрощающих предположений о режиме идеального вытеснения и о квазистационарном состоянии системы. Отклонения от таких режимов обусловлены наличием определенных градиентов, возникающих в применяемых системах [2].

Безградиентный проточно-циркуляционный метод осуществляют в условиях практического отсутствия в реакционной зоне перепадов концентраций и температур. Принцип его применительно к изучению кинетики гетерогенных каталитических реакций был впервые предложен Темкиным, Киперманом и Лукьяновой [4]. Перемешивание в проточно-циркуляционной системе достигается интенсивной циркуляцией реакционной смеси через катализатор в замкнутом объеме при непрерывном поступлении и выведении газового потока, причем количество циркулирующего газа должно значительно превышать количество вновь вводимого исходного газа. Циркуляция с большой скоростью происходит с помощью насосов: механических, поршневых или электромагнитных,

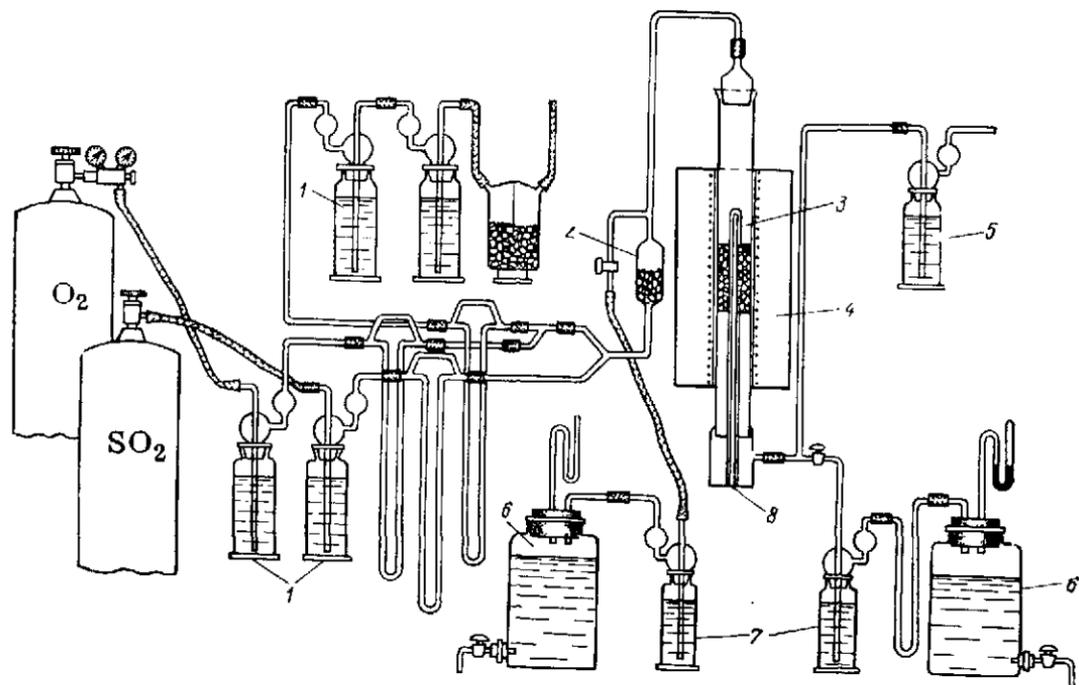


Рис. 128. Стандартная установка для испытания активности катализаторов окисления SO₂ проточным методом:

1—дрексель; 2—смеситель газов; 3—контактная трубка; 4—электрическая печь; 5—поглотительная склячка с серной кислотой; 6—аспиратор; 7—анализатор; 8—термомпара.

мембранных и других [2, 4]. Циркуляционный контур, состоящий из электромагнитного насоса 3 (производительность 600—1000 л/ч), клапанной коробки 2 двойного действия и реактора 1, помещенного в печь, представлен на рис. 129.

Высокая линейная скорость реакционной смеси в цикле и малая степень превращения обуславливают минимальные градиенты концентраций и температур, при этом слой можно рассматривать как бесконечно малый, а реактор — как аппарат идеального смешения. Следовательно, скорость процесса можно в данном случае определить отношениями [18]

$$\frac{G_{п}}{v\tau}; \quad -\frac{G_{п}}{v\tau}; \quad \frac{x}{\tau}; \quad \frac{C_{п}}{\tau}; \quad -\frac{C_{п}}{\tau};$$

$$V_r \frac{C_{п}}{v}; \quad \frac{C_{п}}{H} \omega; \quad \frac{G_{п}}{S_{уд}v\tau} \quad (V. 5)$$

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 [2, 4].

3. Осуществление процесса в режиме, аналогичном полному смешению, т. е. без внешнедиффузионных 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, соответствующий переходу от внутридиффузионной области к кинетической.

К недостаткам проточно-циркуляционного метода можно отнести:

1) сложность аппаратного оформления;

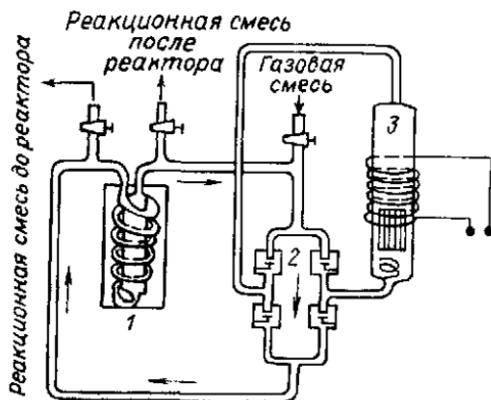


Рис. 129. Проточно-циркуляционная система с электромагнитным поршневым насосом: 1—реактор; 2—клапанная коробка; 3—циркуляционный насос.

2) необходимость достаточных количеств исходных веществ и времени для достижения стационарного состояния, в некоторых случаях — возможное усиление побочных процессов [4].

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

Схема проточно-циркуляционной установки для окисления сернистого ангидрида приведена на рис. 130 [19]. Сернистый ангидрид, азот и кислород из баллона дозируют вентилем тонкой регули-

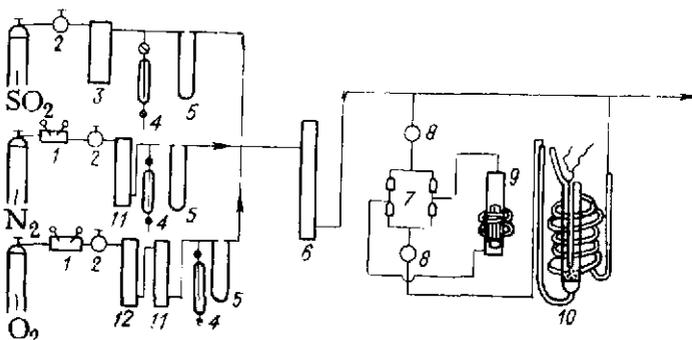


Рис. 130. Проточно-циркуляционная установка для окисления SO_2 :

1—редуктор, 2—вентиль тонкой регулировки; 3—барботер с H_2SO_4 ; 4—моностат с дибутилфталатом; 5—реометр; 6—колонка с P_2O_5 ; 7—клапанная коробка; 8—дозушка; 9—циркуляционный насос; 10—реактор; 11—колонка с ангидроном; 12—колонка с CuO

лировки 2 в осушительную систему. Точный расход газов регулируют моностатом 4 и замеряют реометром 5. Затем смесь газов поступает в циркуляционный контур; газовую смесь на входе и выходе из цикла анализируют по методу Рейха [15]. Для предотвращения «залипания» клапанов вследствие конденсации SO_3 производят постоянный электрообогрев клапанной коробки 7. Реактор 10 представляет собой трубу с сеткой и впаивным карманом для термонары. Во время эксперимента реактор помещают в цилиндрическую печь с автоматической регулировкой температуры. Установка позволяет работать при температурах от 0 до 620°C .

Степень превращения x рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(C_{\text{н}} - C_{\text{к}}) \cdot 10000}{(100 - 1,5C_{\text{к}})} \quad (\text{V. 6})$$

где $C_{\text{н}}$, $C_{\text{к}}$ — начальная и конечная концентрации SO_2 соответственно, % (об.).

Активность катализатора характеризуется константой скорости, рассчитанной по уравнению Борескова [19]

$$\frac{C_{\text{н}} x \rho V_0 \cdot 10^3}{a_{\text{кат}} \cdot 3600} \frac{1}{p_{\text{O}_2}} \frac{1 - 0,2x}{1 - x} \left[\frac{1}{1 - \frac{x^2}{(1-x)^2 p_{\text{O}_2} K_p^2}} \right] \quad (\text{V. 7})$$

где $C_{и}$ — исходная концентрация SO_2 , % (об.); x — степень превращения, доли ед.; $a_{кат}$ — навеска катализатора, г; ρ — насыпная плотность катализатора, г/мл; V_0 — скорость подачи газа, приведенная к нормальным условиям, л/ч; p_O — парциальное давление кислорода в исходном газе, Па; K_p — константа равновесия.

Существует дифференциальный способ исследования каталитической активности, представляющий собой обычный проточный метод при малом количестве катализатора и больших объемах протекающей реакционной смеси, т.е. при больших объемных скоростях [2]. Благодаря этому изменение степени превращения в слое катализатора невелико, и количество превращенного вещества может служить мерой скорости реакции. Однако этот метод не обеспечивает достаточной точности измерения скорости реакции.

В проточно-циркуляционных методах для расчета скорости реакции используют не малую разность концентрационной смеси на входе и выходе из слоя катализатора, а значительную разность концентраций смеси, поступающей в циркуляционный контур и выходящей из него. Поэтому каталитическая активность проточно-циркуляционным методом может быть измерена с гораздо большей точностью [2].

Помимо рассмотренных методов, существует и ряд других, позволяющих оценить активность контактных масс [20—22].

Метод изучения кинетики реакций во взвешенном слое катализатора [4, 18, 21] приобретает большое значение, в частности, при моделировании производственных условий некоторых процессов. Ведение реакций во взвешенном слое требует тщательного выбора гидродинамических условий, приближающихся к моделируемому процессу. Прежде всего важно аналогичное моделируемому процессу отношение действительной скорости w и скорости начала взвешивания w_v катализатора.

Скорость начала взвешивания можно определить по уравнению [18, 21, 22]

$$Re_3 = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \sqrt{Ar}} \quad (V.8)$$

где $Re_3 = \frac{w_v d_{3, cp}}{\vartheta}$ — критерий Рейнольдса; $Ar = \frac{g d_{3, cp}^3}{\vartheta^2} \frac{\rho_{TB} - \rho_r}{\rho_r}$ — критерий Архимеда.

Уравнение (V.8) применимо для моно- и полидисперсных слоев с частицами сферической и неправильной формы в широком диапазоне чисел Re и позволяет определять w_v с точностью до $\pm 30\%$.

Истинную скорость начала взвешивания $w_{в.и}$ (м/с), равную w_v/ϵ_0 , (где ϵ_0 — порозность неподвижного слоя, доли ед.), можно рассчитать по уравнению:

$$w_{в.и} = 0,5 \sqrt{\left(\frac{940}{d_{3, cp}}\right)^2 + 3,7 \frac{\rho_{TB}}{\rho_r} d_{3, cp}} - 4,7 \frac{v}{d_{3, cp}} \quad (V.9)$$

Средний размер частиц $d_{3, cp}$ может быть определен различными способами. При достаточно узком гранулометрическом составе

частиц, близких по форме к сферическим, при изменении их размера от $d_{з, ср 1}$ до $d_{з, ср 2}$:

$$d_{з, ср} = \sqrt{d_{з, ср 1} d_{з, ср 2}} \quad (V. 10)$$

При широком гранулометрическом составе путем рассева выделяют узкие фракции и рассчитывают средний диаметр частиц по формуле (V. 10) и долю частиц Δi с этим размером. Средний диаметр частиц всех фракций катализатора может быть определен по формуле:

$$d_{з, ср} = \frac{1}{\sum \frac{\Delta i}{d_{з, ср i}}} \quad (V. 11)$$

Для частиц, форма которых существенно отличается от сферической, $d_{з, ср i}$ определяют по формуле

$$d_{з, ср i} = \sqrt[3]{\frac{6v_{з, ср}}{\pi}} \quad (V. 12)$$

где $v_{з, ср}$ — средний объем частицы, определяемый по числу частиц и пробе и массе пробы.

Установка для окисления серпистого ангидрида во взвешенном слое катализатора аналогична установке, изображенной на рис. 128, но здесь газовую смесь заданного состава подают в контактный аппарат снизу вверх со скоростью, превышающей $\omega_{н, и}$ [см. уравнение (V. 9)].

Рис. 131. Импульсный каталитический микрореактор:

1 — калиброванный микрошприц, 2 — игольчатый вентиль или регулятор потока, 3 — ячейка для определения теплопроводности или другой детектор, 4 — колонка газового хроматографа, 5 — вымораживающая ловушка, 6 — осушитель, 7 — термомпара, 8 — реактор

Импульсные методы исследования активности катализаторов находят в последнее время широкое применение [3, 4, 11]. Они предусматривают использование хроматографического адсорбента в качестве катализатора с периодической подачей на него реагирующих веществ. В хроматографической колонке происходит разделение продуктов и непрореагировавших компонентов реакционной смеси.

В импульсном каталитическом микрореакторе (рис. 131) [11] через систему пропускают с постоянной скоростью газ-носитель (инертный или один из реагентов). В газ-носитель до реактора вводят реагент. Из реактора газ-носитель поступает в термостатированную колонку газового хроматографа и затем в детектор. Метод позволяет за короткий срок оценить относительную активность и селективность большого числа катализаторов при различных температурах.

Импульсные методы не пригодны для определения каталитической активности в стационарных условиях. Однако с их помощью можно получить кинетические данные для нестационарных процессов, при которых каталитическая поверхность еще не равновесна, что позволяет глубже проникнуть в кинетику и механизм реакции [11]. Изучая импульсы, следующие друг за другом при постоянной температуре, можно проследить изменение катализатора еще до наступления стационарного состояния.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

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

Адсорбция как способ определения поверхности

Тейлор [23] отметил, что пятилетие с 1935 по 1940 гг. дало науке о катализе метод, в котором она долго и сильно нуждалась. Этим методом является измерение поверхности катализаторов при исследовании физической адсорбции газов при температурах, близких к их точкам кипения.

Для единицы массы данного адсорбента количество газа, адсорбированного при равновесии Q_r , является функцией только двух переменных — равновесных давления (P) и температуры (T).

$$Q_r = f(P, T) \quad (V. 13)$$

Если температура газа ниже его критической, т.е. газ является паром, более удобна форма этого уравнения при фиксированной температуре газа и твердого тела [24—26]

$$Q_r = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (V. 14)$$

где P_0 — давление насыщенного пара адсорбата.

Функция (V. 14) выражает изотерму адсорбции, связывающую количество адсорбированного газа с его давлением [25, 27, 28].

Первое теоретическое уравнение, описывающее связь между количеством адсорбированного газа и его равновесным давлением при постоянной температуре, было предложено Ленгмюром [29]. При этом предполагалось, что адсорбция ограничена образованием мономолекулярного слоя и радиус действия поверхностных сил очень мал, а потому адсорбироваться могут только те молекулы, которые ударяются о чистую поверхность. Молекулы, ударяющиеся с уже адсорбированными молекулами, упруго отражаются и возвращаются в газовую фазу. Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра имеет вид

$$S_{a.m} = \frac{\alpha_0 m/n}{1 + \alpha_0 m/n} \quad (V. 15)$$

где $S_{a.m}$ — доля поверхности, покрытой адсорбированными молекулами; α_0 — «коэффициент конденсации» на чистой поверхности (отношение числа неупругих столкновений, приводящих к адсорбции, к полному числу столкновений молекул газа с поверхностью); n — число адсорбированных молекул, покидающих единицу поверхности, т. е. десорбирующихся за единицу времени; m — число молекул, ударяющихся за единицу времени о площадь поверхности, равную единице.

Уравнению Ленгмюра подчиняется только незначительное число изотерм адсорбции паров. Существует пять типов изотерм физической адсорбции паров (рис. 132) [26, 30].

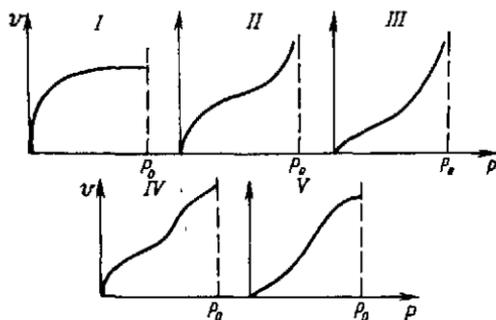


Рис. 132. Типы изотерм физической адсорбции паров.

Изотерма типа *I* соответствует мономолекулярной ленгмюровской, а типов *II* и *III* — мономолекулярной и полимолекулярной адсорбциям. Изотермы типа *II* и *III* сходны с изотермами типа *IV* и *V*, но две первые указывают на бесконечное возрастание адсорбции при приближении пара к насыщенному состоянию P_0 , в то время как для последних двух типов изотерм максимум адсорбции почти достигается при давлениях меньше P_0 .

Изотермы типа *IV* и *V* отвечают случаям, когда мономолекулярная и полимолекулярная адсорбции сопровождаются капиллярной конденсацией.

Большинство паров имеет форму изотермы адсорбции типа *II*, по которой, используя теорию Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), можно определять удельную поверхность адсорбирующего твердого тела [31, 32]. Изотермы типа *II* характеризуют полимолекулярную адсорбцию. По теории полимолекулярной адсорбции предполагают, что молекулы паров адсорбируются поверх уже адсорбированных молекул. При этом сохраняется ленгмюровская концепция, которую Брунауэр, Эммет и Теллер распространили на второй и последующие адсорбированные слои молекул.

Уравнение БЭТ можно представить в виде [24, 25, 30]

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{P}{P_0} \quad (V. 16)$$

где v_m и c — константы уравнения БЭТ.

Хотя c и названа константой, нет ни одной изотермы адсорбции паров, для которой значение c действительно постоянно во всем интервале давлений паров адсорбата от $P = 0$ до $P = P_0$, т. е. до насыщенного пара. Однако для большинства изотерм адсорбции паров имеется участок, где c постоянно. Так, большая часть изо-

терм типа II подчиняется уравнению (V.16) при $P/P_0 = 0,05 \div 0,35$, т.е. когда $S_{a,m}$ изменяется приблизительно от 0,5 до 1,5 [25, 26]. Статистические и термодинамические выводы уравнения БЭТ показывают, что значение c зависит от изменения энергии Гиббса при переходе пара, находящегося в равновесии с жидкостью, на поверхность адсорбента; значение c определяет вид изотермы адсорбции. Если $c > 2$, то получаются S-образные изотермы типа II; если $c \leq 2$, — то изотермы типа III [26, 33]. Параметр c в первом приближении определяется выражением (34)

$$c = e^{(q_1 - q_2)/RT} \quad (V.17)$$

где q_1 — теплота адсорбции первого слоя; q_2 — скрытая теплота конденсации адсорбата.

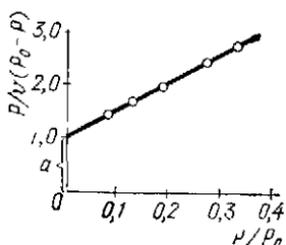


Рис. 133. Адсорбция C_4H_{10} на серебряной фольге.

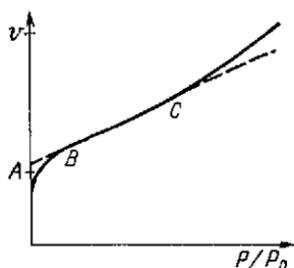


Рис. 134. Изотерма типа II.

Для многих систем значения c известны [25, 26, 34].

Параметр v_m характеризует количество молекул пара, которое необходимо, чтобы покрыть поверхность адсорбента плотным монослоем. Прямая, изображающая уравнение (V.16) в координатах $P/v(P_0 - P) - P/P_0$ (рис. 133), имеет угловой коэффициент $(c - 1)/v_m c$ и отсекает от оси ординат отрезок a , равный $1/v_m c$. По угловому коэффициенту и значению a можно рассчитать константы v_m и c [35].

Получаемые экспериментально изотермы типа II часто имеют довольно большой прямолинейный участок (участок BC, рис. 134) [19] — особенность, которую нельзя непосредственно связать со свойствами уравнения БЭТ, дающего лишь точку перегиба. Точка, в которой начинается этот прямолинейный участок, была названа Эмметом и Брунауэром «точкой B» [32]. Ими было принято, что эта точка указывает на окончание заполнения монослоя, поэтому вместимость в точке B (v_B) равна вместимости монослоя (v_m). Точность определения положения точки B зависит от крутизны изгиба изотермы [25]. При резком изгибе кривой (что соответствует большим значениям параметра c) положение точки B легко определяется даже при коротком линейном участке. Если подъем изотермы пологий, определить положение точки B трудно или вообще невозможно.

Удельная поверхность $S_{уд}$ (m^2/g) адсорбента связана с вместимостью монослоя следующим уравнением

$$S_{уд} = \frac{v_m}{M} N S_m \cdot 10^{-20} \quad (V. 18)$$

где v_m — вместимость монослоя, г адсорбента на 1 г твердого тела; M — молекулярная масса адсорбата; N — число Авогадро; S_m — площадь поперечного сечения молекул адсорбата (площадь, занимаемая адсорбированной молекулой на поверхности твердого тела в заполненном монослое), nm^2 .

Значения S_m были рассчитаны из предположения, что молекулы представляют собой сферы, образующие гексагональную упаковку [32]. Было принято также, что плотность адсорбата на поверхности равна плотности соответствующего жидкого или твердого вещества, взятого при температуре измерения адсорбции [26, 32]. Чаще всего при определении удельной поверхности в качестве адсорбата используют азот, и значение S_m для него принимают равным $1,62 nm^2$. В ряде работ [11, 36] имеются указания на то, что S_m для азота при $-195^\circ C$ может изменяться от $1,45$ до $1,9 nm^2$ на молекулу на разных поверхностях вследствие различий в ориентации, упаковке и силе взаимодействия с поверхностью. При адсорбции азота, как правило, получаются изотермы типа II с крутым изгибом, при этом значения v_m , рассчитанные с помощью уравнения БЭТ, и значение v_m очень близки. Поэтому азот представляет особенно удобным адсорбатом, позволяющим проводить экспериментальную проверку правильности определения удельной поверхности путем расчета по изотерме адсорбции [25].

Методы определения поверхности по изотермам адсорбции

Эти методы делятся на три основные группы: объемные, весовые и методы, основанные на измерении теплопроводности (динамические) [25, 26].

В объемном методе при данном давлении измеряется изменение объема газа, которое и служит мерой количества адсорбированного вещества [24—26].

При работе **весовым методом** определяется привес твердой фазы (адсорбент-адсорбат), обусловленный адсорбцией газа [24, 25, 37].

В методах, основанных на измерении теплопроводности, используется ячейка, которая позволяет определять изменение теплопроводности потока газа, проходящего над сорбентом, вследствие изменения состава газа, вызванного адсорбцией или десорбцией [26]. Динамические методы приобрели распространение в связи с развитием газовой хроматографии [38, 39].

В настоящее время наиболее распространены объемные методы определения поверхности. Разработано много вариантов вакуумных установок такого типа [25, 34, 40]. Схема одной из объемных установок приведена на рис. 135.

Обязательным условием работы объемным методом является хорошее (до $\pm 0,05^\circ$) 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.

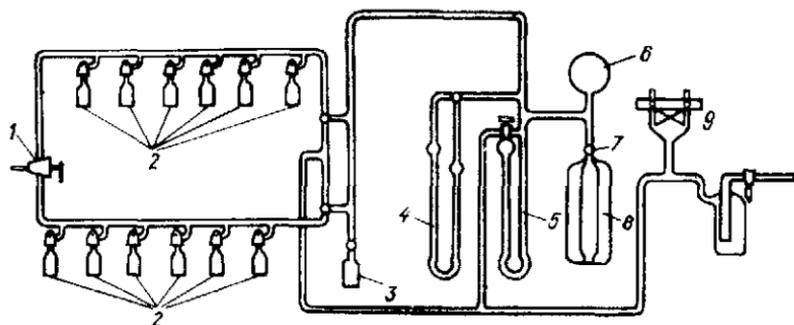


Рис. 135. Адсорбционная установка для определения поверхности объемным методом:

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

Сначала установку, полностью подготовленную к работе, подсоединяют к вакуумной линии для «тренировки». Затем колбу 6 наполняют азотом. Для этого к крану 1 присоединяют трубку, конец которой опущен в жидкий азот. Используя известный объем калиброванной колбы и применяя закон Бойля — Мариотта (измерение проводят отдельно для каждой кюветы), измеряют адсорбционный объем системы и замеряют давление P_1 (P_1 должно примерно составлять 16 кПа) газа в системе при открытом кране 7, затем кран 7 закрывают и откачивают газ, далее вновь открывают кран 7 (при этом остальные краны ставят в такое положение, чтобы азот, находящийся в колбе 8, перешел 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 :

$$v_2 = \frac{v_1 P_1}{P_2} \quad (\text{V. 19})$$

Далее градуируют масляный манометр по ртутному и определяют поправку на охлаждение газа в кювете. Для нахождения этой поправки в зависимости от навески адсорбента загружают в каждую кювету определенное число стеклянных шариков или палочек. Затем систему снова вакуумируют, подают азот до давления 16 кПа, все кюветы, кроме одной, отключают, замеряют

давление и погружают эту кювету в жидкий азот. После того как давление стабилизируется, вычисляют коэффициент охлаждения i

$$i = \Delta P / P \quad (V. 20)$$

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 $a_{\text{кат}}$ (рис. 136).

При непосредственном измерении удельной поверхности берут навеску исследуемого материала из такого расчета, чтобы ее суммарная поверхность была 5—100 м². Все заполненные навесками

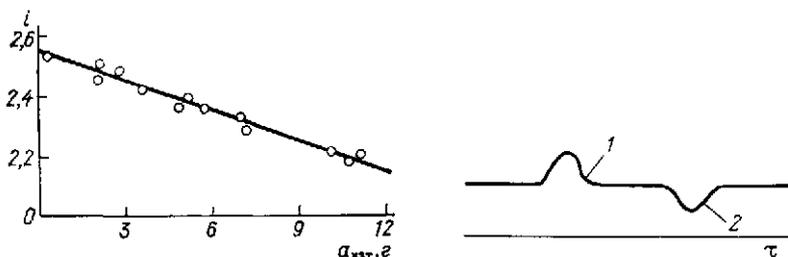


Рис. 136. Зависимость коэффициента охлаждения i от навески катализатора $a_{\text{кат}}$.

Рис. 137. Хроматограмма адсорбции с адсорбционным (кривая 1) и десорбционным (кривая 2) пиками.

кюветы ставят в рабочее положение, для чего соединяют их с вакуумной линией и создают необходимый вакуум при обогреве до 200—250 °С. Затем отключают насос и обогрев. После остывания кюветы соединяют с измерительной системой. Далее из колбы с азотом подают газ с таким расчетом, чтобы давление его в системе стало 16 кПа, отключают от системы все кюветы, кроме одной, замеряют показания манометра и кювету погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом. После того как положение уровня жидкости в манометре установится, снова замеряют давление.

Удельную площадь поверхности катализатора рассчитывают по формуле

$$S_{\text{уд}} = \frac{A(\Delta P - iP)}{na_{\text{кат}}} \quad (V. 21)$$

где A — постоянная для данного объема системы, равная $4,4 \frac{vB}{\left(1 + \frac{t}{273}\right) 760}$; $4,4$ — площадь поверхности адсорбента, кото-

рую занимает 1 см³ газообразного азота при нормальных условиях, м²/см³; v — объем системы, в которой проводят адсорбцию, см³; B — коэффициент пересчета показаний масляного манометра на ртутный; t — температура помещения, °С; $n = v/v_m$.

Записав уравнение БЭТ (V. 16) в ином виде, можно определить значение

$$n = \frac{v}{v_m} = \frac{c \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_0}\right]} \quad (\text{V } 22)$$

Параметр c рассчитывают по формуле (V. 17); при температуре жидкого азота $c \approx 240$.

Хроматографический метод определения поверхности имеет ряд преимуществ по сравнению со статическим: хроматографические установки не требуют вакуумной аппаратуры; они значительно проще в монтаже; само определение занимает значительно меньше времени, являясь при этом более чувствительным (можно определять поверхность в $0,01 \text{ м}^2/\text{г}$).

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 (рис. 137). 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 [41].

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 [42—44].

В настоящее время катарометр — наиболее распространенный детектор. Основным элементом ячейки по теплопроводности служит металлическая нить, скрученная в спираль и расположенная внутри камеры в металлическом блоке. Нить изготавливают из материала, электрическое сопротивление которого резко изменяется с температурой. Пропуская постоянный ток нить нагревают ее температура определяется равновесием, устанавливающимся между входной электрической мощностью и мощностью тепловых потерь связанных с отводом теплоты окружающим газом. Когда через прибор протекает только газ носитель, потери теплоты постоянны и поэтому температура нити сохраняется. При изменении состава газа (например, при наличии анализируемого вещества) температура нити изменяется что вызывает соответствующее изменение электрического сопротивления, которое фиксируется с помощью моста Уитсона. Теплоту относят в тот момент, когда молекулы газа ударяются о нагретую нить и отскакивают от нее с возросшей кинетической энергией. Чем больше число таких столкновений в единицу времени тем больше скорость отвода теплоты.

Теплопроводности газов зависит от подвижности молекул т.е. от скорости с которой молекулы газов могут диффундировать к нагретой нити и от нее. Скорость молекула является функцией молекулярной массы чем меньше молекула, тем больше ее скорость и выше теплопроводность газа. Поэтому водород и гелий, имеющие наименьшие размеры молекул, обладают самой большой теплопроводностью. Они как правило, и используются в качестве газов носителей [41—43].

Установка для определения поверхности катализатора хроматографическим методом (рис. 138) состоит из системы очистки газов, дозирующих устройств, адсорберов и измерительной части (хроматографа).

Газ-носитель и адсорбат из баллонов 1, 2 поступает в фильтры со стеклянной ватой 3 для очистки от следов масла, проходят реометры 4 и очистительную систему. При использовании гелия высокой чистоты (99,9% He) и аргона сорта А (99,99% Ar) можно обойтись без предварительной очистки, оставив только ловушку 8 для вымораживания влаги из газовой смеси. Азот и водород необходимо затем очищать от кислорода на хромоникелевом катализаторе в колонках 5 и осушать в колонках 6. Очищенные газы смешивают в трехходовом кране 7 и далее смесь последовательно проходит сравнительную ячейку катарометра 9, приспособление 10, для ввода пробы в систему при калибровке, шесть адсорберов 13, отделяемых друг от друга четырехходовыми кранами 12, измерительную ячейку катарометра 14 и измеритель скорости адсорбции 15.

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

Перед измерением поверхности катализатора прибор калибруют и определяют калибровочный коэффициент Z (см³/см²). После проведения эксперимента значение удельной поверхности рассчитывают с учетом того, что площадь одной молекулы, например азота, в плотном монослое составляет 1,62 нм²

$$S_{уд} = S_n Z f \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1000 \cdot 22,4} \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{1}{a, \text{нм}} \quad (\text{V. 23})$$

где S_n — площадь пика, см², f — масштабный коэффициент.

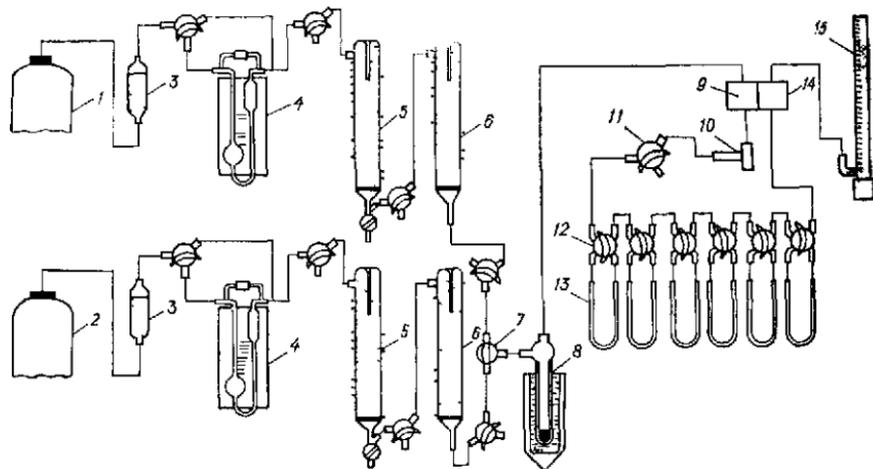


Рис 138. Установка для определения поверхности катализатора хроматографическим методом

1, 2 — баллоны для адсорбата и газа носителя соответственно, 3 — фильтры со стеклянной ватой, 4 — реометры, 5 — колонки для очистки газов, 6 — осушительные колонки, 7, 11 — трехходовые краны, 8 — ловушка, 9 — ячейка катарометра, 10 — приспособление для ввода пробы в систему, 12 — четырехходовой кран, 13 — адсорбент, 14 — измерительная ячейка катарометра, 15 — измеритель скорости адсорбции

Погрешность расчета $S_{уд}$ по приведенной формуле не превышает $\pm 5\%$

Чтобы получить более полную информацию о свойствах катализатора, важно измерить поверхность отдельных компонентов катализатора, например активных оксидов металлов [45—47]. 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 [48].

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

Адсорбционный метод определения радиусов пор

Для полной оценки структурных характеристик контактных масс необходимо знать объем пор или средний радиус и распределение объема пор по размерам. Зная размеры пор, можно при заданных условиях катализа определить наличие (или отсутствие) и степень внутридиффузионного торможения, а также степень использования внутренней поверхности катализатора, величина которой обратна размерам пор. Среди множества различных методов широкое применение нашел *адсорбционный метод*, который основан на том, что капиллярная конденсация в узких порах происходит при давлениях, меньших, чем давление насыщенного пара адсорбата [49, 50]. Спущение давления паров над цилиндрическим столбом жидкости, находящейся в поре (капилляре) с радиусом r , выражается уравнением Кельвина

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2\sigma v}{r_K RT} \quad (V. 24)$$

где v — мольный объем жидкости; r_K — радиус цилиндра, соответствующий заданному значению P_0/P (средний радиус Кельвина).

Если θ_c — угол смачивания между твердым веществом и жидкостью, то составляющая поверхностного натяжения равна $\sigma \cos \theta_c$ и уравнение (V. 24) изменится. Давление равновесной адсорбции P_a в области капиллярной конденсации превышает соответствующее давление десорбции P_d , так как десорбция в этом случае происходит из целиком заполненных капилляров, и угол смачивания равен нулю. В опыте необходимо провести адсорбцию до относительного давления, равного единице, и десорбцию, а затем использовать для расчета десорбционную ветвь петли гистерезиса данной изотермы, поскольку при этом не нужна поправка на угол смачивания. На рис. 139 изображены изотермы адсорбции и десорбции паров бензола на крупнопористом силикагеле. Каждая точка изотермы адсорбции дает значения адсорбированного количества бензола a и относительного давления пара P/P_0 . Умножая значение a на v , находят объем пор, а подставляя в уравнение (V. 24) соответствующее значение P/P_0 , получают r_K .

Так как 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 адсорбированного полимолекулярного слоя δ :

$$r = r_K + \delta \quad (V. 25)$$

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 адсорбционного слоя равна [34]

$$\delta = \frac{av}{S_{уд}} \quad (V. 26)$$

где a — адсорбция при данном относительном давлении P/P_0 , ммоль/г; $S_{уд}$ — удельная поверхность сорбента, вычисленная по методу БЭТ, см²/г; v — объем 1 ммоль охлажденного пара при температуре опыта, см³.

Значение δ соответствует началу гистерезиса. На каждом этапе десорбции сорбента при $\delta = \text{const}$ наблюдается следующая зависимость [25, 34, 51]

$$\Delta v = \Delta v^* \left(\frac{r}{r_K} \right)^2 \quad (\text{V. 27})$$

где Δv — изменение сорбции, выраженной в объеме охлажденного пара при температуре опыта; Δv^* — приращение объема опорожненных пор.

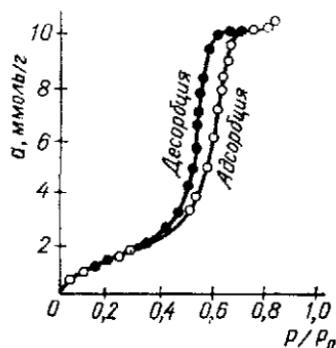


Рис. 139. Изотермы адсорбции и десорбции паров бензола на крупнопористом силикагеле при 20 °С.

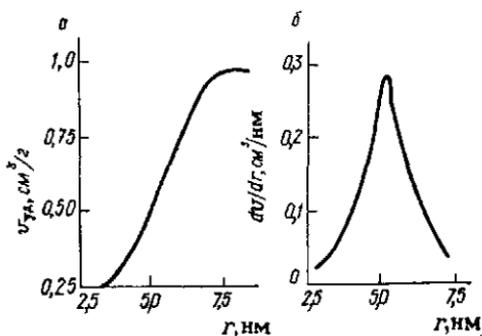


Рис. 140. Интегральное (а) и дифференциальное (б) распределение объема пор по эффективным радиусам для силикагеля.

Отношение $\Delta v^*/\Delta r$ (или dv/dr) выражает распределение объема пор по радиусам для твердого пористого тела. Структурные характеристики силикагеля, полученные адсорбционным методом, представлены на рис. 140 [50].

При определении функции распределения объема пор по радиусам необходима большая точность изотермы адсорбции в обоих направлениях. Поэтому измерение проводят весовым методом с применением пружинных весов Мак-Бена [11, 34, 39].

При использовании уравнения Кельвина делается ряд допущений, которые снижают точность расчетов распределения пор по размерам. Так, одним из таких допущений является предположение о цилиндрической форме пор, что часто не совпадает с реальными моделями [25]. Установлено, что многие катализаторы и адсорбенты имеют глобулярную структуру (см. гл. III). В настоящее время ведется разработка методов расчета подобных структур и решается проблема капиллярной конденсации в промежутках между сферическими частицами [52–54].

Однако, несмотря на допущения в расчетах распределения пор по размерам с помощью уравнения Кельвина, получаемые данные представляют значительный интерес и позволяют оценить макроструктуру пористых катализаторов и адсорбентов.

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 [55]:

$$Shg_{рж} = -\Pi\sigma \cos \theta_c \quad (V. 28)$$

Так как $hgr = P$, то $SP = -\pi\sigma \cos \theta_c$ или

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

Здесь S — площадь поперечного сечения поры; h — высота капиллярного падения жидкости; Π — периметр поры.

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

$$r_{гидр} = \frac{r_э}{2} = -\frac{\sigma \cos \theta_c}{P} \quad (V. 30)$$

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

Пористую структуру твердых тел исследуют на установке, состоящей из порометров низкого и высокого давления. Приборы позволяют измерить эквивалентные радиусы пор от 2,5 до 35 000 нм [55, 56].

Порометр низкого давления (рис. 141) предназначен для вакуумирования образцов, заполнения их ртутью и определения объема наиболее крупных пор. Перед началом опыта исследуемый образец загружают в дилатометр 12, представляющий собой стеклянный капсюль, плавно переходящий в капилляр. Затем дилатометр взвешивают на технических весах и помещают в цилиндр 13 поромера. Вакуумирование образца производят первоначально форвакуумным насосом, затем диффузионным 11. В случае исследования термически стойких твердых тел с целью полного обезгаживания цилиндр поромера нагревают в трубчатой электрической печи до 250—300 °С. По достижении давления 13,3 мПа нагрев прекращают и дилатометр заполняют ртутью. Затем отключают форвакуумный насос, измеряют столб ртути в дилатометре и сопротивление электрической цепи поромера при полностью погруженной в ртуть платиново-иридиевой проволоке дилатометра. После этого, впуская воздух в поромер, повышают давление в последнем до 133 кПа, при этом часть ртути входит в крупные поры катализатора и со-

противление проволоки изменяется. Давление в поромере повышают до атмосферного, измеряя сопротивление электрической цепи.

Поромер высокого давления (рис. 142) позволяет определять объем пор размером от 3 до 6000 нм. Дилатометр помещают в полость бомбы поромера. Перед повышением давления измеряют начальное сопротивление электрической цепи. Давление в бомбе

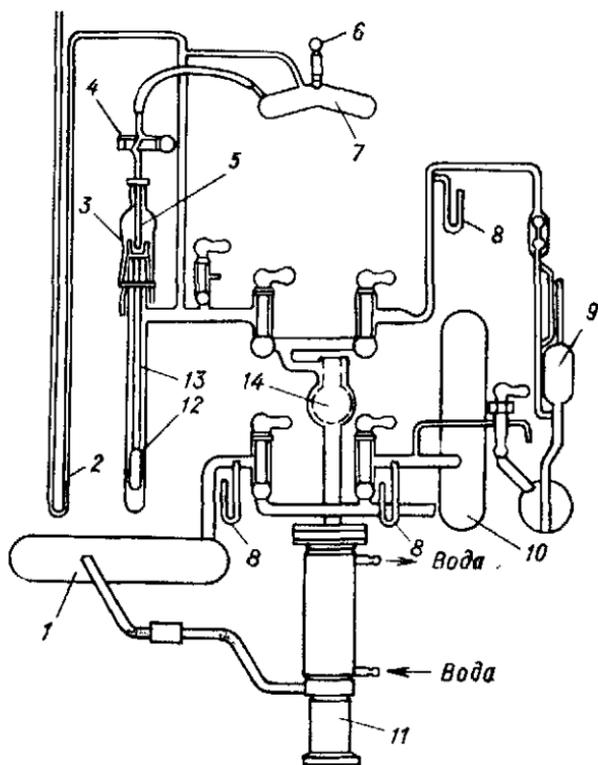


Рис. 141. Схема поромера низкого давления:

1, 10—форбаллон; 2—манометрическая трубка; 3—контакты цилиндра; 4—кран; 5—капилляр для подачи ртути; 6—пробка; 7—сосуд для ртути; 8—ртутные манометры; 9—манометр Мак-Леода; 11—диффузионный насос; 12—дилатометр; 13—цилиндр поромера; 14—довушка паров ртути.

(6—8 МПа) создают азотом из баллона. После использования азота из баллона включают масляный насос; создается определенное давление, при котором измеряют сопротивление цепи.

Расчет объема и радиуса пор производят следующим образом. Объем ртути (см^3), заполняющей поры сорбента при данном давлении в бомбе поромера, рассчитывают по формуле

$$v_{\text{рт}} = K_{\text{д}} (R_{\text{п}} - R_0) \quad (\text{V. 32})$$

где $K_{\text{д}}$ — константа дилатометра, $\text{см}^3/\text{Ом}$ (определяется специальной градуировкой и показывает, какой объем ртути должен войти в поры, чтобы сопротивление электрической цепи изменилось на 1 Ом); $R_{\text{п}}$ — сопротивление цепи при данном давлении, Ом, R_0 — начальное сопротивление цепи, Ом.

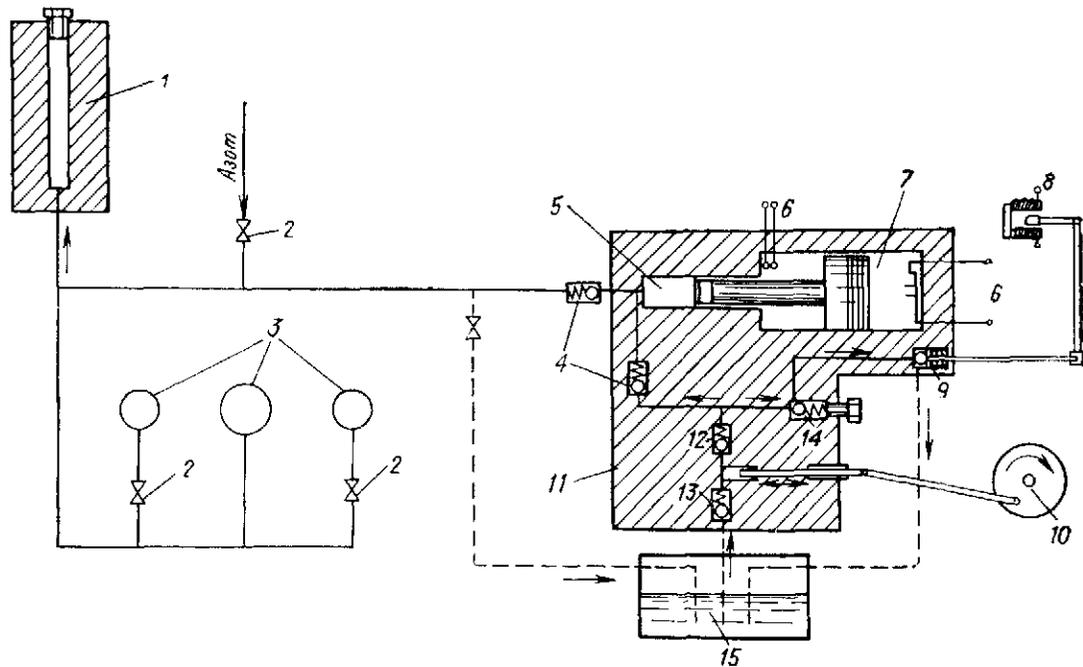


Рис. 142. Схема поромера высокого давления:

1—бомба; 2—кран; 3—манометры; 4—обратные клапаны; 5—цилиндр высокого давления; 6—электроконтакт; 7—цилиндр низкого давления; 8—электромагнит; 9—предохранительный клапан; 10—электродвигатель; 11—насос; 12—нагнетательный клапан; 13—всасывающий клапан; 14—редукционный клапан; 15—масляный бак.

— Маслопровод под давлением; ---- маслопровод без давления.

Удельный объем пор ($\text{см}^3/\text{г}$) составит

$$v_{\text{уд}} = \frac{v_{\text{рт}} \Delta v_{\text{рт}}}{a_{\text{кат}}} \quad (\text{V. 33})$$

где $\Delta v_{\text{рт}}$ — поправка на сжатие всего объема ртути в dilatометре (вводят, начиная с давления 1 МПа).

Поправку $\Delta v_{\text{рт}}$ определяют по формуле

$$\Delta v_{\text{рт}} = G_{\text{рт}} N_P \quad (\text{V. 34})$$

где $G_{\text{рт}}$ — масса ртути в dilatометре, г; N_P — средний поправочный коэффициент при соответствующем давлении [55].

Эквивалентный радиус капилляров r_s (нм), заполняемых при данном давлении P , равен

$$r_s = \frac{2\sigma \cos \theta_c}{P_{\text{прив}}} \quad (\text{V. 35})$$

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

Приведенное давление определяют по формуле

$$P_{\text{прив}} = P_{\text{м}} + P_{\text{нач}} - \Delta P \quad (\text{V. 36})$$

где $P_{\text{м}}$ — манометрическое давление, МПа, $P_{\text{нач}}$ — начальное давление, МПа; ΔP — уменьшение давления столба ртути в капилляре dilatометра, МПа.

При графическом изображении интегральной порограммы по оси ординат откладывают объем пор $\Phi_{\text{св}}$ ($\text{см}^3/\text{см}^3$) или $v_{\text{уд}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$), а по оси абсцисс — логарифмы их эквивалентных радиусов. Порограммы различных образцов катализаторов приведены в гл. II.

Определение истинной и кажущейся плотности катализатора

По истинной $\rho_{\text{ист}}$ ($\text{г}/\text{см}^3$) и кажущейся $\rho_{\text{каж}}$ ($\text{г}/\text{см}^3$) плотностям можно достаточно точно рассчитать суммарный удельный объем ($v_{\text{уд}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) катализатора [57, 58]:

$$v_{\text{уд}} = \frac{1}{\rho_{\text{каж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ист}}} \quad (\text{V. 37})$$

Истинная плотность — масса единицы объема собственно твердого материала без учета объема пор.

Наиболее распространен пикнометрический способ определения истинной плотности твердых тел. В качестве пикнометрической жидкости можно использовать бензол, этиловый спирт, воду и другие растворители [49]. Определение всдут в следующей последовательности. Пикнометр с бензолом термостатируют, затем взвешивают пикнометр с бензолом и без него. После этого определенную навеску образца заливают в пикнометре до метки бензолом и кипятят при $80-90^\circ\text{C}$. Во время кипения воздух удаляется из пор, которые в свою очередь заполняются бензолом. Далее в пикнометр добавляют бензол до метки, снова термостатируют и взвешивают.

Истинную плотность катализатора рассчитывают следующим образом

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{0,879 a_{\text{кат}}}{A - (B - a_{\text{кат}})} \quad (\text{V. 38})$$

где A — масса пикнометра с бензолом, г; B — масса пикнометра с навеской и бензолом, г; 0,879 — плотность бензола при 20 °С, г/см³.

Кажущаяся плотность — масса единицы объема твердого материала, включая объем пор.

Кажущуюся плотность определяют на установке, изображенной на рис. 143. Для этого навеску образца $б$ помещают в предвари-

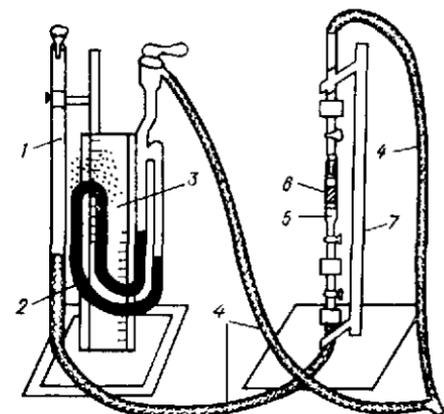


Рис. 143. Установка для определения кажущейся плотности:

1 — бюретка со ртутью; 2 — ртуть; 3 — вакуум-манометр; 4 — вакуумный шланг; 5 — прибор для определения кажущейся плотности; 6 — образец; 7 — штатив

тельно взвешенный прибор $б$. Нижнюю часть прибора вакуумным шлангом соединяют с бюреткой 1, а верхнюю — с форвакуумным насосом, с помощью которого откачивают воздух из образца. Остаточное давление измеряют вакуум-манометром 3. Далее открывают краны и ртуть заполняет образец. Затем краны закрывают, и ртуть вдавливается в поры под атмосферным давлением. После этого насос отключают, прибор очищают от ртути и взвешивают. Кажущуюся плотность рассчитывают по формуле

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{13,54 a_{\text{кат}}}{A - (B - a_{\text{кат}})} \quad (\text{V. 39})$$

где A — масса прибора с ртутью, г; B — масса прибора с образцом и ртутью, г; 13,54 — плотность ртути при 20 °С, г/см³.

Суммарную пористость катализатора можно также определить с помощью *водопоглощения* W (% от массы образца) [34, 56]

$$W = \frac{a_{\text{кат}1} - a_{\text{кат}0}}{a_{\text{кат}0}} \cdot 100 \quad (\text{V. 40})$$

где $a_{\text{кат}0}$ и $a_{\text{кат}1}$ — масса испытуемого образца до и после насыщения соответственно.

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

Исследование структуры методом электронной микроскопии

Электронная микроскопия по сравнению с другими методами, применяемыми для исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, отличается тем, что позволяет видеть изучаемый объект [59—61]. Если данные других методов необходимо так или иначе интерпретировать для получения упрощенных схематизиро-

важных представлений о структуре тел, то электронная микроскопия свободна от этого ограничения [62—64].

При помощи электронного микроскопа можно рассматривать как сам образец, так и отпечаток рельефа его поверхности (реплика). Таким образом, при изучении твердых веществ, в том числе катализаторов и носителей, можно анализировать: 1) порошки, 2) ультратонкие срезы; 3) реплики [65—67].

Более универсален для исследования структуры пористых тел метод реплик, когда в электронном микроскопе изучают тонкие отпечатки с внешней поверхности пористого тела или с поверхности его скола [59, 68].

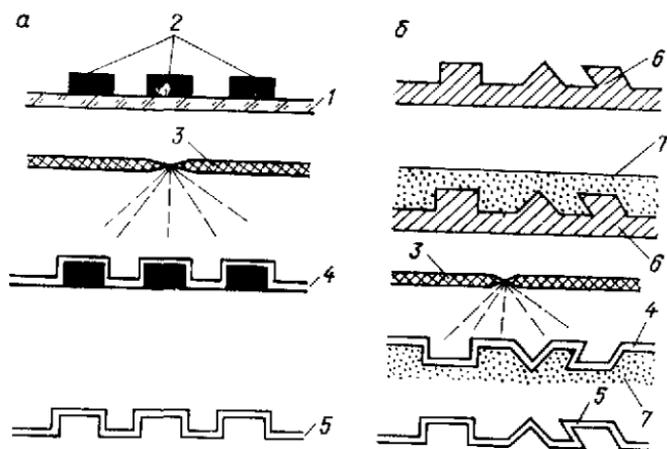


Рис. 144. Схема получения углеродных реплик одноступенчатым (а) и двухступенчатым (б) способами:

1 — стеклянная пластинка; 2 — частицы образца; 3 — графитовый стержень; 4 — слой углерода; 5 — реплика; 6 — образец; 7 — промежуточный отпечаток.

Существует три типа реплик: оксидные, лаковые и напыленные [59, 69]. Наиболее перспективно изучение напыленных реплик, образующихся при конденсации паров различных веществ на изучаемой поверхности. Лучшее разрешение дают реплики, образованные тяжелыми металлами, например платиной. Однако чисто металлические реплики непригодны из-за их низкой механической прочности. В связи с этим используют реплики, состоящие из прерывистого слоя тяжелого металла и удерживающего слоя, который должен быть тонким и механически прочным. Лучшим материалом для удерживающего слоя является углерод [59].

Можно получить как одноступенчатые, так и двухступенчатые реплики. В первом случае реплику получают путем отложения материала непосредственно на образец, во втором — на поверхность образца наносят пластический материал для предварительного отпечатка, воспроизводящего рельеф; затем реплику снимают с поверхности этого отпечатка и исследуют в микроскопе. Повышения контрастности реплики добиваются отпечением (отложение на объективе слоя материала с высокой рассеивающей способностью для электронов). Оттеняющий слой наносят под небольшим углом путем испарения материала в вакууме. Высокой контрастности достигают при использовании урана, вольфрама, золота, платины и других веществ. Иногда для оттенения применяют углерод. На рис. 144 дана схема двух основных способов получения углеродных реплик. На рис. 145 показана последовательность операций и возникновение изображения на экране при получении реплик с объектов, образованных контактирующими сферическими частицами. Это часто наблюдается при исследовании катализаторов и носителей глобулярного строения [59].

Для определения одноступенчатых реплик с поверхности силикагелей, пористых стекол, керамики и некоторых других материалов образцы следует растворять в разбавленном растворе плавиковой кислоты.

Метод электронной микроскопии очень эффективен для исследования структуры катализаторов, носителей, адсорбентов [59, 63, 70]. Используя реплики, полученные разными способами, удалось окончательно установить механизм трансформации структуры алюмосиликатов и силикатов под действием соединений ванадия [65, 71, 72].

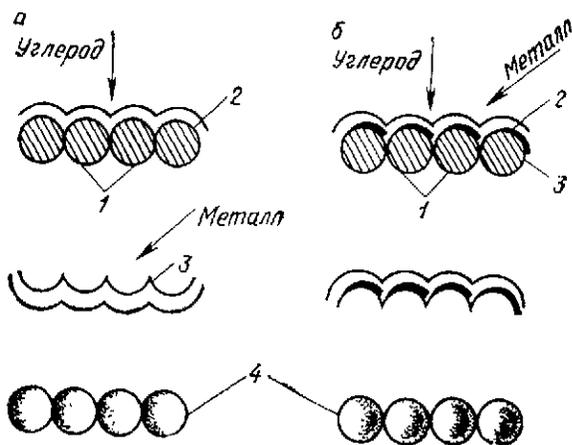


Рис. 145. Схема получения углеродных реплик с тела глобулярного строения: а — отщепление углеродной пленки; б — получение предварительно отщепленной реплики; 1 — образец, 2 — слой углерода; 3 — слой металла; 4 — изображение частиц на экране.

Учитывая все вышеизложенное, а главное то, что электронная микроскопия позволяет визуально наблюдать тонкую структуру вещества, можно полагать, что этот метод получит широкое применение на практике.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Применение высоких давлений, температур и скоростей, которыми характеризуется современное развитие всех отраслей промышленности, невозможно без знания механических свойств используемых материалов.

Условия создания напряженного состояния материала во время испытания должны по возможности соответствовать тем условиям, в которых будет находиться образец при эксплуатации. В соответствии с этим испытания материалов подразделяют в зависимости от вида нагрузки, которой подвергаются образцы в процессе использования. Основными видами механических испытаний являются [75]: статические испытания на растяжение, сжатие, изгиб, кручение и срез; динамические испытания на ударную вязкость и ударный разрыв; испытания на выносливость; длительные испытания на жаропрочность и ползучесть. Кроме того, материалы и детали испытывают на твердость, износ и истирание.

Статические испытания проводят при плавном и постепенно возрастающем нагружении образца вплоть до его разрушения. При этом в любой момент можно с достаточной точностью замерить усилие, приложенное к образцу. В случае динамических испытаний к образцу прилагают ударные нагрузки и определяют только общую работу деформации образца. При испытаниях на износ и

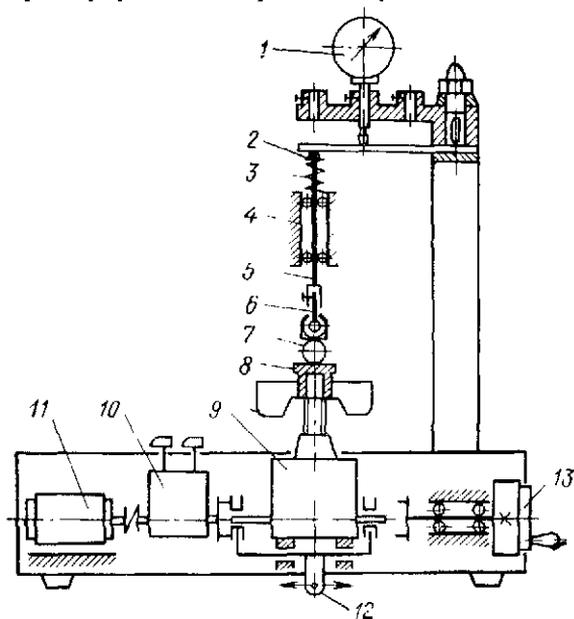


Рис. 146. Прибор МП-2С для определения механических характеристик пористых дисперсных тел в статических условиях:

1—многооборотный микроиндикатор перемещений, 2—пружина, 3—компенсирующая спиральная пружина, 4—вертикальные направляющие; 5—шток, 6—шарнир, 7—образец; 8—столлик, 9—редуктор, 10—коробка скоростей, 11—электродвигатель, 12—механизм переключения привода, 13—маховичок

истирание материал подвергают длительному воздействию трения и выявляют поведение поверхностных слоев, а также изменение массы образцов [75, 76].

В литературе вопросы, связанные с изучением и оценкой прочности катализаторов и сорбентов, почти не освещены и только в последнее время стали появляться работы по изучению механической прочности пористых материалов [77—79].

Наиболее достоверные механические характеристики катализаторов могут быть получены в условиях протекания каталитического процесса. Известно, что прочностные свойства твердых тел сильно зависят от действия сорбционно-активной среды и температуры [80—82].

При работе в условиях неподвижного и взвешенного слоев контактные массы испытывают различные нагрузки. В первом случае зерна находятся под давлением вышележащих слоев, т. е.

«работают» на сжатие в условиях различных температур и сред. В режиме взвешивания на катализатор действуют силы трения и до некоторой степени — удара. Учитывая различие в нагрузке, испытания контактных масс производят также разными методами.

Статические методы испытания при определении механических характеристик катализаторов фильтрующего слоя получили наиболее широкое применение [75, 83, 84].

Метод раздавливания гранул является самым распространенным статическим методом, на котором основан прибор, разработанный в Институте физической химии АН СССР (рис. 146) [77].

Усилие, необходимое для разрушения образца 7, определяется пружинным силоизмерителем, состоящим из пружин 2 и индикатора перемещений 1, по которому определяется прогиб пружины. На этом приборе удастся измерить усилия от $5 \cdot 10^{-2}$ Н до 1 кН (от 5 гс до 100 кгс). Так как прочность пористых материалов обычно значительно больше зависит от скорости нарастания нагрузки, чем прочность сплошных тел, в приборе МП-2С предусмотрено устройство, обеспечивающее широкий диапазон скоростей нагружения — от 5 до $2 \cdot 10^7$ г/мин.

Для определения прочности и долговечности гранул в процессе катализа был разработан опытный реактор, в котором

после загрузки катализатора, прогрева и задания нужного значения механического поджима гранул на определенное время включали подачу реагента [81]. По окончании реакции определяли число разрушенных гранул. Однако пока этот метод довольно труден и не может быть универсальным.

Динамические испытания проводят на копрах (рис. 147) [77]. Для этого образец помещают на наковальню, куда падает боек. Имеется набор бойков с массами от $5 \cdot 10^{-4}$ до 0,1 кг. Методика проведения динамических испытаний предусматривает разбивание

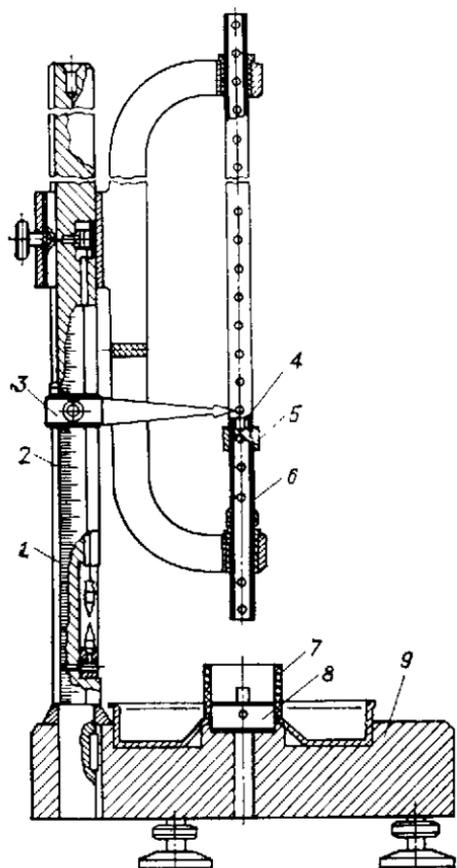


Рис. 147. Копер вертикального типа:
1 — стойка; 2 — шкала; 3 — указатель; 4 — боек;
5 — устройство для сбрасывания бойка; 6 — направляющая; 7 — защитный цилиндр; 8 — стойлик; 9 — основание.

гранул бойком определенной массы m , падающим с разных высот h . При каждой данной высоте падения бойка испытывают 10—15 гранул и определяют долю неразбитых гранул от общего числа испытанных образцов. Высоту падения бойка h варьируют от 0,01 до 1,25 м. При этом скорость падения бойка w меняется от 0,4 до 5 м/с и равна

$$w = \sqrt{2gh} \quad (\text{V. 41})$$

Энергию падения бойка Ω и импульс I_i можно рассчитать по формулам

$$\Omega = mgh \quad (\text{V. 42})$$

$$I_i = mw \quad (\text{V. 43})$$

Значения Ω составляют от $5 \cdot 10^{-5}$ до 1,2 Дж, а I_i — от $2 \cdot 10^{-4}$ до 0,35 кг·м/с.

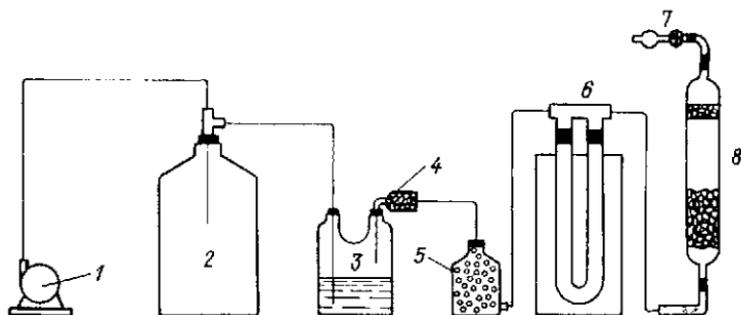


Рис. 148. Установка для определения истираемости контактных масс во взвешенном слое:

1—воздуходувка; 2—буфер; 3—осушительная склянка с H_2SO_4 ; 4—брызгоуловитель кислоты; 5—склянка с CaCl_2 ; 6—реометр; 7—ловушка с фильтром; 8—колодка с катализатором.

Метод истирания. Существует ряд методов определения истираемости контактных масс [77, 85], из которых наиболее достоверными являются испытания в эрлифте [4, 77] и в условиях кипящего слоя в течение 50—80 ч. Однако из-за длительности опыта последняя методика неудобна, поэтому применяют экспресс-методы, позволяющие в той или иной мере имитировать условия взвешенного состояния.

Истираемость катализаторов во взвешенном слое испытывают на установке, изображенной на рис. 148.

В колонку 8 загружают навеску катализатора, после чего в нее подают очищенный и осушенный воздух со скоростью, превышающей критическую скорость взвешивания в определенное число раз. Рекомендуют проводить испытания с числом взвешивания (псевдооживления), соответствующим условиям работы катализатора при его эксплуатации. Через определенные промежутки времени, взвесивая катализатор, определяют его убыль. Для контроля также взвешивают ловушку с фильтром 7. Истираемость

массы I (%) за определенный период времени рассчитывают как отношение убыли в массе катализатора ΔG к первоначальной его массе G

$$I = \frac{\Delta G}{G} \cdot 100 \quad (V 44)$$

На рис 149 представлено изменение истираемости во времени для износостойчивого ванадиевого катализатора КС с зернами исправильной формы. Степень истираемости (после начального периода обкатки зерен, равного примерно 20—25 ч) составляет около 1% в месяц [71]

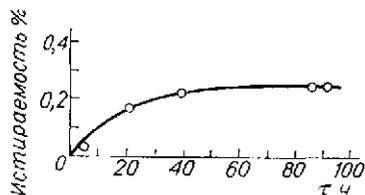


Рис 149 Зависимость истираемости ванадиевой контактной массы КС от времени

Центробежная мельница [34, 77] обеспечивает высокие скорости частиц, создаваемые быстро вращающейся крылаткой с радиусом всего несколько сантиметров при частоте вращения крылатки 3000 об/мин. В такой мельнице (рис 150) достаточно легко регулировать скорости и можно создать условия, приближающиеся к реальным.

Однако этот метод пригоден только для оценки прочности порошкообразных катализаторов с размером частиц до десятых долей миллиметра.

Прибор МП-8И (рис 151) [77] также служит для определения истираемости катализаторов и сорбентов. Он состоит из двух барабанов, вращающихся с разной скоростью. Наружный решетчатый барабан 1, имеющий лопасти 2, вращается с частотой 30—200 об в 1 мин и пересыпает гранулы на другой барабан 3, частота вращения которого 1000—10 000 об/мин. Измельченный материал собирается в поддоне 5. Навеска образца, остающаяся в решетчатом барабане, является мерой истираемости. Проведенные опыты показали, что такая методика удовлетворяет в основном поставленным требованиям [77]. Прибор МП-8И можно использовать и для оценки износа зерен в условиях реакции, при этом его помещают в коаксиальную цилиндрическую печь, а необходимый поток реагентов подводят вдоль оси вращения [85]. Однако необходимость нагревания прибора до температуры катализа и агрессивность среды весьма сильно осложняют работу, что во многих случаях приводит к невозможности применения прибора в условиях катализа.

Экспресс-анализ истираемости катализаторов может быть проведен на приборе, изображенном на рис 152 [86]. Прибор прост в работе, на нем одновременно можно испытывать несколько проб. Колбам с пробами сообщается возвратно-поступательное движение вверх и вниз, при этом зерна ударяются друг о друга и о стенки сосуда — происходит истирание. На этом принципе основан серийно выпускаемый венгерский прибор «Labor» для встряхивания колб с жидкостями. Средняя скорость движения частиц w , которая

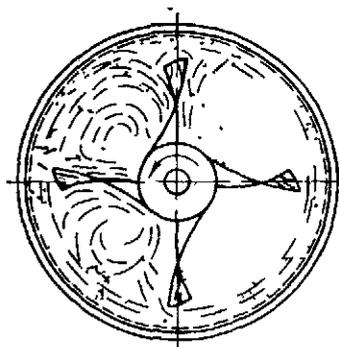


Рис 150 Схема центробежной мельницы

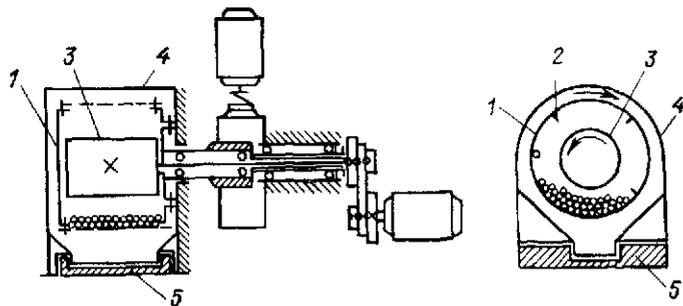


Рис 151 Прибор МП-8И

1—наружный барабан 2—лопасть 3—внутренний барабан 4—корпус 5—поддон

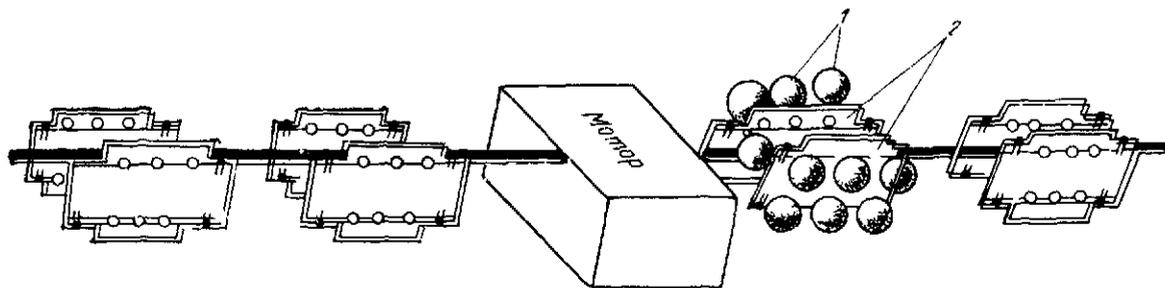


Рис 152 Устройство для определения истираемости катализатора экспресс методом

1—колбы с образцом катализатора 2—приспособление для крепления коло

пропорциональна амплитуде A и частоте ν , составляет 70 см/с при $A \approx 2,5$ см и $\nu \approx 7$ с⁻¹. Такая скорость значительно выше скорости движения твердой фазы в процессах со взвешенным слоем $\omega_{cp} = 4-6$ см/с [87]. Столь интенсивное ведение процесса позволяет резко сократить время истирания.

Методика определения истираемости сводится к следующему. Пробы исходного катализатора взвешивают на аналитических весах, помещают в колбу и встряхивают в течение 4 ч. Такая продолжительность встряхивания удовлетворяет, с одной стороны, требованиям экспресс-метода, а с другой стороны, достаточно для получения достоверных характеристик прочности катализатора. После выключения прибора рабочую фракцию катализатора отсеивают на соответствующих ситах и взвешивают. Условия истирания на таком приборе хорошо моделируют условия износа в аппаратах со взвешенным слоем. Истираемость определяется по формуле (V. 44).

Кратковременные испытания в форсированном режиме на установке, позволяющей загрузить большое число проб, дают возможность повысить достоверность результатов и получить более исчерпывающую характеристику партии катализатора при статистической обработке имеющихся данных.

Статистическими параметрами, которыми можно охарактеризовать партию, являются средняя истираемость (%)

$$I_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i \quad (V. 45)$$

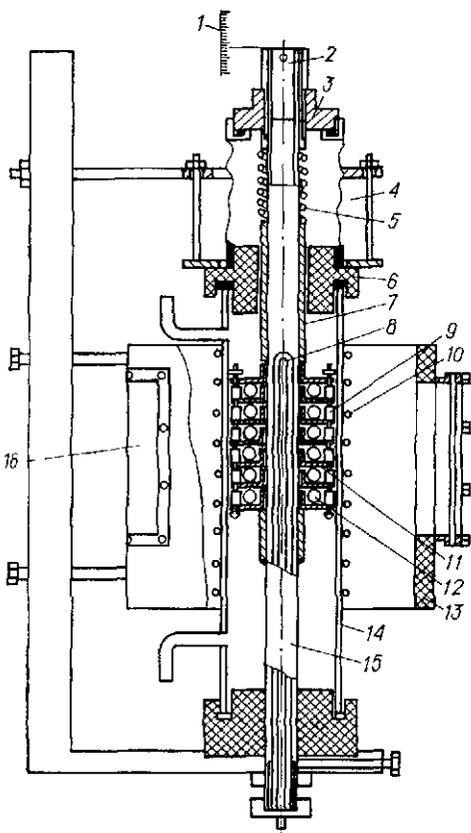


Рис. 153. Схема прибора (конструкции ИФХ АН СССР) для определения механической прочности катализаторов в условиях реакции:

1—шкала; 2—штулка; 3—гайка; 4—сильфон; 5—измерительная пружина; 6—пробка; 7, 9—штулки; 8—термометр; 10—спираль; 11—перфорированная тарелка; 12—образец; 13—теплоотражатель; 14—кварцевый реактор; 15—стержень; 16—окно.

и среднеквадратичное отклонение

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - I_{\text{ср}})^2}{n-1}} \quad (\text{V. 46})$$

где n — число испытываемых проб; I_i — истираемость i -й пробы, %.

Параметр s , являющийся мерой рассеяния результатов испытания по каждой партии катализатора, отражает степень ее однородности. Заметим, что ни $I_{\text{ср}}$, ни s в отдельности не являются исчерпывающими характеристиками, и лишь их совокупность дает достаточную информацию о прочностных свойствах всей партии в целом.

Для того чтобы пользоваться экспресс-методом, позволяющим определить относительную прочность катализаторов, необходимо сопоставить полученные данные с абсолютным износом (%) в условиях псевдооживления. Такая связь была найдена для ряда образцов различных катализаторов. Так, средняя истираемость ванадиевого катализатора при встряхивании в приборе в течение 2 ч равна 1,045%, что соответствует 0,9—1% истирания в месяц в аппаратах со взвешенным слоем при линейной скорости газа $w_r \approx 1,1$ м/с, рассчитанной на полное сечение аппарата. Наличие конкретных данных, отражающих связь относительной и абсолютной истираемости материала, позволяет применять предложенный экспресс-метод для контроля промышленных катализаторов.

Перечисленные методы определения механической прочности катализаторов достаточно просты и в комплексе могут быть применены на катализаторных производствах. При этом следует учитывать, что испытания резко различаются для контактов, применяющихся в неподвижном, кипящем или движущемся слоях. В соответствии с этим, в зависимости от того, для каких процессов предназначена контактная масса, следует выбирать те или иные установки для определения механических свойств.

Определение механической прочности в условиях катализа дает наиболее достоверные сведения о качестве катализатора.

Прибор, позволяющий определить механическую прочность катализатора непосредственно в условиях протекания реакции, разработан в институте физической химии АН СССР [77]. Схема этого прибора представлена на рис. 153.

Образцы 12 катализатора по три гранулы помещают между плоскими перфорированными тарелками 11, расположенными в реакторе 14 на стержне 15. Реактор изготовлен из прозрачного оптического кварца, обогревается с помощью спирали 10. Усилие поджима создают измерительной пружиной 5 и втулкой 2 и передают через втулку 7 и тарелки на образцы. Для предотвращения перекосов при одновременном разрушении гранул между тарелками установлены по три втулки 9, которые ограничивают вертикальное перемещение тарелок.

Степень сжатия пружины определяют ходом нажимной втулки 2 и фиксируют указателем. Втулка 7 свободно проходит через пробку 6 реактора. Герметичность создают сифоном 4, плотно надетым на пробку 6 и гайку 3. Реактор крепят на каркасе проточной каталитической установки и теплоизолируют с помощью цилиндрического разъемного теплоотражателя 13 с окнами 16, которые позволяют наблюдать гранулы непосредственно в ходе реакции. Контроль и регулирование температуры в зоне реакции ведут с помощью термопары 8 и самопишущего прибора типа ПСР-1.

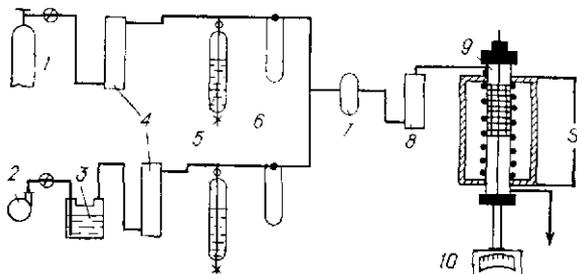


Рис 154 Схема каталитической установки для определения механической прочности гранул катализатора

1—баллон с SO_2 2—воздуходувка 3—склячка с H_2SO_4 4—осушительные колонки с CaCl_2 5—моностаты 6—реометры 7—смеситель 8—осушительная колонка с P_2O_5 9—реактор 10—потенциометр

Методика испытаний состоит в следующем. После загрузки реактора и прогрева включают подачу реагентов и создают определенный поджим пружины. Через окна отражателя визуально фиксируют число неразрушившихся гранул.

На рис 154 для наглядности изображена схема каталитической проточной установки, предназначенной для окисления SO_2 , в которую входит прибор (реактор) 9 для определения прочности гранул катализатора. Аналогичным способом такой прибор может быть включен в общую схему иной каталитической установки.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Боресков Г К, Слинько М Г — Лим. пром. 1955, № 1 с 19—26
- 2 Боресков Г К Катализ Ч 1, 2 Новосибирск, Наука, 1971 267 с
- 3 Киперман С Л — Кинетика и катализ, 1972 т 13, № 3, с 625—639
- 4 Киперман С Л Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций М, Наука 1964 606 с
- 5 Елович С Ю, Розинг В С — Проблемы кинетики и катализа, 1937, т 3 с 449—497
- 6 Пшежецкий С Я, Рубинштейн Р Н — ЖФХ 1946, т 20 № 10, с 1127—1136 № 12 с 1421—1434 1947, т 21 № 4 с 449—457 № 6 с 659—673
- 7 Баландия А А — Вестн МГУ, 1957 № 4 с 137—167
- 8 Wright J H, Black J H, Coull J — J Chem Educ 1956, v 33 № 11, p 542—543

- 9 *Chambre P L* — Appl Sci Res 1960 v A9, № 2—3 p 157—169
- 10 *Тодес О М* — Изв АН СССР ОХН 1946 № 5, с 483—489
- 11 *Андерсон Р* Экспериментальные методы исследования катализа М Мир, 1972 480 с
- 12 *Роутер В А* — В кн Катализ и катализаторы Вып 8 Киев Наукова Думка, 1971, с 3—7
- 13 *Стадник В П, Корнейчук Г П* — Укр хим ж, 1964 т 30, № 3, с 252—256
- 14 *Шурмовская Н А, Брунс Б П* — ЖФХ, 1950, т 24 № 10 с 1174—1178
- 15 *Боресков Г К* Катализ в производстве серной кислоты М, Госхимиздат, 1954 348 с
- 16 *Апельбаум Л О, Темкин М И* — ЖФХ 1948, т 22 № 2, с 179—194
- 17 *Пшежецкий С Я, Каменецкая С А* — Там же, 1949, т 23, № 2, с 136—155
- 18 *Мухленов Н П, Анохин В И и др* Катализ в кипящем слое Л, Химия, 1971 311 с
- 19 *Боресков Г К, Буянов Р А, Иванов А А* — Кинетика и катализ, 1967, т 8, № 1, с 153—159
- 20 *Померанцев В М, Мухленов И П, Трабер Д Г* — ЖПХ, 1963, т 36 № 4, с 754—764
- 21 *Аэров М Э, Тодес О М* Гидравлические тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем Л, Химия, 1968 510 с
- 22 *Лева М* Псевдоожиджение М, Госоптехиздат, 1961 400 с
- 23 *Taylor H S* — Am Scientist, 1946, v 34, p 553—557
- 24 *Брунауэр С* Адсорбция газов и паров М ИЛ, 1948 781 с
- 25 *Грег С, Синг К* Адсорбция удельная поверхность, пористость М, Мир, 1970 407 с
- 26 *Флад Э* Межфазовая граница Газ—твердое тело М Мир, 1970
- 27 *Карнаухов А П* — Кинетика и катализ, 1971, т 12 № 6, с 1520—1532
- 28 *Хилл Т* — В кн Катализ Вопросы теории и методы исследования М, ИЛ, 1955, с 276—327
- 29 *Langmuir I* — J Am Chem Soc, 1916, v 38 № 11, p 2221—2245
- 30 *Brunauer S, Emmett P H, Teller E* — Ibid 1938, v 60, № 2, p 309—321
- 31 *Brunauer S, Deming L S, Deming W E et al* — Ibid, 1940 v 62, № 7, p 1723—1732
- 32 *Engels S, Wilde M, Tran Kim-Thanh* — Z Chem, 1977, № 17, S 10—14
- 33 *Jones D C* — J Chem Soc, 1951, p 126—130
- 34 *Иоффе Н И, Письмен Л М* Инженерная химия гетерогенного катализа Л, Химия, 1965 462 с
- 35 *Davis R T, Dewitt T W, Emmett P H* — J Phys Chem 1947, v 51, № 6, p 1232—1248
- 36 *Pierce C, Ewing B* — Ibid 1964 v 68, № 9 p 2562—2568
- 37 *Young D M, Crowell A D* Physical Adsorption of Gases London, 1962 300 p
- 38 *Nelsen F M, Eggertsen F T* — Analyt Chem, 1958, v 30, № 8, p 1387—1390
- 39 *Рогинский С З, Яновский М И, Берман А Д* Основы применения хроматографии в катализе М, Наука 1972 376 с
- 40 *Haul R A W* — Angew Chem, 1956, v 68, № 7, p 238—243
- 41 *Буянова Н Е, Карнаухов А П* Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона Новосибирск, Наука 1965 60 с
- 42 *Мак-Нейр Г, Бонелли Э* Введение в газовую хроматографию М, Мир, 1970 277 с
- 43 *Фроловский П А* Хроматография газов М, Недра, 1969 212 с
- 44 *Вяхирев Д А, Шушунова А Ф* Руководство по газовой хроматографии М, Высшая школа, 1975 301 с
- 45 *Карнаухов А П* — В кн Методы исследования катализаторов и каталитических реакций Т 4 Новосибирск, Наука, 1971, с 96—119
- 46 *Буянова Н Е, Ибрагимова Н Б, Карнаухов А П* — Кинетика и катализ, 1969, т 10 № 2 с 397—405
- 47 *Казанский В Б, Швец В А, Рудницкий П А и др* — В кн Методы исследования катализаторов и каталитических реакций Т 3 Новосибирск, Наука 1965, с 3—18 145—157

- 48 *Булкин Л Ю, Лозин С Ю* — ЖФХ 1952, т 26 № 5, с 692—700
- 49 *Томас Дж Томас* У Гетерогенный катализ М Мир 1969 152 с
- 50 *Герасимов Я И* Курс физической химии М Химия 1970 190 с
- 51 *Авгуль Н П, Киселев А В, Погикус Д П* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях М Химия 1975 383 с
- 52 *Радушневич Л В* — Изв АН СССР ОХН, 1958, № 3 с 285—289, № 4, с 403—410 1961 № 5, с 756—762
- 53 *Карнаухов А П, Киселев А В* — ЖФХ, 1957, т 31 № 12 с 2635—2643
- 54 Катализаторы и каталитические процессы Сб трудов Института катализа Новосибирск Наука, 1977 189 с
- 55 *Плаченев Т Г* Ртутная порометрическая установка ПЗМ Л, ЛТИ им Ленсовета, 1968 22 с
- 56 *Wiggs P K C* — In The Structure and Properties of Porous Solids London 1958 183 p
- 57 *Дженкобс П Томпкинс Ф* Химия твердого состояния М ПЛ 1961 141 с
- 58 *Горошко О Н, Бондарь П Г* — В кн Катализ и катализаторы Вып 7 Киев Наукова Думка 1971 с 94—95
- 59 *Лукьянович В М* Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях М, Изд АН СССР, 1960 274 с
- 60 *Леизеганг Э* Электронная микроскопия М, ИЛ, 1960 240 с
- 61 *Малецкий Ю Б* Электронная микроскопия в промышленности Киев, Наукова Думка, 1964 55 с
- 62 *Рубинштейн А М, Дашевский М И, Прыбытков Н А* — Изв АН СССР ОХН, 1957, № 4, с 431—435
- 63 *Киселев А В, Леонтьев Л А, Лукьянович В М и др* ЖФХ 1956, т 30 № 10, с 2149—2159
- 64 *Черных М А, Щербань I Т, Котляров В В* — ЖПХ, 1974, т 47, № 10 с 2192—2197
- 65 *Мухленов И П, Добкина Е И, Фишпнова З Г и др* — Там же, 1971, т 44 № 3, с 643—645
- 66 *Сафонов И С, Мухленов И П, Добкина Е И и др* — Хим пром, 1970 № 9, с 47—49
- 67 *Дистлер Г И, Дарюсина С А, Герасимов Ю М* — ДАН СССР, 1964, т 154, № 6, с 1328—1330
- 68 *Леонтьев Е А, Лукьянович В М* — В кн Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел М, Изд АН СССР 1958, с 19—36
- 69 Электронная микроскопия Под ред Лебедева А А М Гостехиздат, 1954 636 с.
- 70 *Мирский Я В* — Коллоиды ж, 1957 т 19, № 6 с 696—697
- 71 *Добкина Е И* — Автореф докт дисс Л, ЛТИ им Ленсовета, 1974 50 с
- 72 Тезисы сообщения научного совещания по основам приготовления катализаторов Иваново, 1976
- 73 *Рейндер П А* — Журн ВХО, 1963, т 8, с 2, 171
- 74 *Ничипоренко С П* Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики Киев, Наукова Думка, 1968 74 с
- 75 *Авдеев Б А* Техника определения механических свойств материалов М Машиностроение, 1965 488 с.
- 76 *Курносков В И* Измерение механических характеристик материалов М Изд во стандартов, 1976 239 с
- 77 *Шукин Е Д, Бессонов А И, Паранский С Л* Механические испытания катализаторов и сорбентов М, Наука, 1971 54 с
- 78 *Шукин Е Д, Конторович С И* — Кинетика и катализ, 1968 т 8 № 5, с 1133—1142
- 79 Сорбенты Методы испытаний ГОСТ 16187—70, 16190—70 М, Изд Комитета стандартов мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1970 20 с
- 80 *Слепнева А Т, Липкинд Б А, Шукин Е Д* — Хим и технол топлив и масел, 1967, № 3, с 8—12
- 81 *Лихтман В И, Шукин Е Д, Рейндер П А* Физико-химическая механика металлов М Изд АН СССР 1962 303 с
- 82 *Ходаков Г С* Физика измельчения М, Наука 1972 307 с

- 83 *Стерлигов А В Брещенко Е М* — Кинетика и катализ, 1964, т 5, № 3 с 559—561
- 84 *Дуденков А В* — Зав лаб 1966, № 5, с 618—619
- 85 *Паранский С А, Медведев В Н, Веденьева А И и др* — Кинетика и катализ 1971, т 12, № 2 с 473—479
- 86 *Муленов И П Добкина Е И Кузнецова С М* — Там же, 1970, т 11, № 3, с 771—774
- 87 *Гельперин Н И, Линштейн В Г, Кваша В Б* Основы техники псевдоожигения М Химия, 1967 664 с
- 88 *Ребиндер П А* Физико химическая механика дисперсных структур М, Наука 1966 400 с

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Основные обозначения	5
Введение	7
Глава I ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ И КАТАЛИЗАТОРАХ	18
Основные понятия	18
Активность контактных масс	31
Основные типы процессов и реакторов	36
Каталитические процессы в газах	37
Каталитические процессы в жидкой фазе	48
Литература	50
Глава II ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ	52
Основные требования к катализаторам при эксплуатации в промышленных реакторах	52
Состав промышленных контактных масс	56
Пористая структура контактных масс и ее роль в катализе	60
Классификация дисперсных тел по характеру их пористой структуры	61
Области протекания процесса	63
Модели структуры катализаторов	69
Моно и бидисперсные структуры	69
Мультидисперсная (полидисперсная) модель пористой структуры	70
Основные соотношения для мультидисперсной модели	74
Возможность описания связи параметров мультидисперсной структуры	80
Формирование пористой структуры катализаторов	84
Методы геометрического модифицирования	85
Физико химическая модификация макроструктуры носителей	85
Отравление катализаторов	90
Истинное отравление	91
Отравление в результате блокировки	95
Регенерация контактных масс	96
Литература	97
Глава III ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ	102
Основные положения	102
Осажденные контактные массы	106
Общая технологическая схема	107
Производство алюмосиликатных катализаторов	115
Производство бариевой алюмованадиевой контактной массы (БАВ)	127
Производство катализаторов конверсии оксида углерода	132
Производство кадмий кальций фосфатного катализатора синтеза ацетальдегида из ацетилена	136

Катализаторы на носителях получаемые методом пропитки	138
Общая характеристика способа	138
Характеристика и способы производства важнейших носителей	147
Примеры производства отдельных контактных масс	156
Контактные массы получаемые механическим смешением компонентов	168
Основные процессы	168
Цинк хромовый катализатор синтеза метанола	171
Сульфоваанадат диатомитовая контактная масса (СВД)	172
Никель вольфрамовый катализатор гидрирования ароматических углеводородов	174
Катализатор паровой (пароуглекислотной) конверсии углеводородных газов (ГИАП 16)	174
Плавленные и скелетные контактные массы	176
Общие сведения о плавленных катализаторах	176
Плаггиолиновые сетчатые катализатор окисления аммиака	179
Железные катализаторы синтеза аммиака	180
Плавленный оксид ванадия (V)	183
Скелетные катализаторы	184
Катализаторы на основе природных глини цеолитов ионообменных смол	187
Природные катализаторы и их активация	187
Цеолитные катализаторы	190
Органические контактные массы	195
Литература	199
Глава IV ОБОРУДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ	207
Реакторы для жидкофазных процессов	207
Реакторы с перемешивающими устройствами	208
Процессные аппараты и машины	217
Аппараты для выпаривания	220
Аппараты для сгущения и разделения суспензий	221
Отстойники сгустителя	222
Гидроциклоны	223
Фильтры	225
Аппараты для промывки осадков	238
Оборудование для сушки и термообработки	240
Сушилки	240
Прокалочные печи	255
Машины для проведения механических процессов	261
Дробилки и мельницы	261
Смесители сыпучих материалов	265
Смесители пастообразных материалов	268
Машины для формовки и гранулирования	270
Литература	283
Глава V МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ	286
Методы определения активности катализаторов	286
Статический метод	287
Проточные (динамические) методы	288
Исследование структуры	295
Адсорбция как способ определения поверхности	295
Методы определения поверхности по изотермам адсорбции	298
Адсорбционный метод определения радиусов пор	304
Ртутная порометрия	306
Определение истинной и кажущейся плотности катализатора	309
Исследование структуры методом электронной микроскопии	310
Определение механической прочности катализаторов	312
Литература	320

Т32 **Технология катализаторов**/Мухленов И. П.,
Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Сороко В. Е. Под
ред. проф. И. П. Мухленова, -- Изд. 2-е, перераб. —
Л.: Химия, 1979. — 328 с., ил.

В книге изложена теория гетерогенного катализа, рассмотрена технология каталитических процессов. Описаны важнейшие типы промышленных катализаторов, технологические схемы их производства и основное оборудование. Во второе издание (1-е изд. — 1974 г.) внесены ряд изменений в связи с возросшим ассортиментом промышленных катализаторов и развитием каталитических процессов.

Т $\frac{31403-044}{050(01)-79}$ 44—79

6П7.2 : 541

Иван Петрович Мухленов
Елена Исааковна Добкина
Валентина Ивановна Дерюжкина
Валерий Евгеньевич Сороко

ТЕХНОЛОГИЯ

КАТАЛИЗАТОРОВ

Редактор **Л. Ф. Травина**
Техн. редактор **З. Е. Маркова**
Художник **И. М. Сенский**
Корректор **А. А. Борисенкова**

ИБ № 748

Сдано в набор 10.07.78. Подп. к печати 26.12.78. М-19610.
Формат бумаги 69×90^{1/16}. Бум. тип. № 1. Литературная гар-
нитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 20,5. Уч.-изд. л. 22,9.
Тираж 4400 экз. Заказ № 1197. Цена 1 р. 50. к. Изд. № 1486.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
Ленинградское отделение, 191186, г. Ленинград,
Д-186, Невский пр., 28.

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская ти-
пография № 2 имени Евгении Соколовой «Союзполиграф-
прома» при Государственном комитете СССР по делам,
издательства, полиграфии и книжной торговли, 198052,
Ленинград, Л-52, Измайловский пр., 29.