

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Факультет химический
Кафедра физической химии

Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ

Методические указания к изучению дисциплины

(Стандарт СД)

Екатеринбург

2007

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к изучению дисциплины **Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ**

Подготовил д.х.н., проф. кафедры физической химии Остроушко А.А.

Настоящие указания направлены на то, чтобы показать изучающим дисциплину “Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ” основные принципы и рациональные приемы получения каталитических материалов. Такая необходимость связана с тем, что каталитический метод является одним из самых перспективных приемов защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ. Помимо того, в настоящих указаниях приводится описание некоторых практических работ по получению и изучению свойств сложнооксидных катализаторов. Даны характеристики методов измерения каталитической активности. Практические работы основаны на опыте исследований, проводимых на кафедре физической химии, и могут быть использованы для освоения студентами практических навыков проведения лабораторных работ по каталитическим материалам.

1.1 Научные основы приготовления катализаторов

Основным фактором, определяющим каталитические свойства, несомненно является химический состав. Однако и при его постоянстве каталитические характеристики в зависимости от способа и условий приготовления могут изменяться в весьма широких пределах вследствие изменения природы взаимодействия составных частей катализатора, дисперсности, пористой структуры, кристаллохимических изменений и других факторов, существенно влияющих на протекание каталитических реакций.

Оценка каталитических свойств катализатора в отношении определенной реакции характеризуется следующими показателями.

1. Каталитическая активность, определяемая количеством веществ, реагирующих в единице объема катализатора в единицу времени при заданных условиях.

2. Селективность, характеризуемая отношением скорости образования требуемого продукта к общей скорости превращения исходного вещества при определенных составе реакционной смеси и температуре.

3. Механическая прочность.

4. Гидродинамические характеристики, определяемые размером, формой и плотностью зерен катализатора.

5. Устойчивость (термическая, к действию ядов, к длительности работы).

Задача теории приготовления катализаторов сводится к тому, чтобы выявить: 1) от каких свойств катализатора, кроме химического состава, зависят эти основные характеристики; 2) каковы оптимальные значения этих свойств, или, точнее, оптимальное сочетание значений этих свойств, определяющее высокое качество катализатора для заданной реакции; 3) какими способами можно варьировать эти свойства в процессе приготовления катализаторов для достижения их оптимальных значений.

Основные характеристики катализаторов

Каталитическую активность единицы объема катализатора можно выразить произведением трех величин:

$$w_v = as\eta \quad (1)$$

где a — удельная каталитическая активность; s — полная поверхность катализатора в единице объема; η — степень использования катализатора.

Для однофазных катализаторов удельная каталитическая активность в основном определяется химическим составом катализатора, и для катализаторов постоянного химического состава она приблизительно одинакова. Это особенно верно для реакций, осуществляемых при повышенных температурах, так как реагирующая смесь оказывает столь сильное воздействие на катализатор, что первоначальные особенности состояния его поверхности,

возникающие в процессе приготовления, при протекании каталитической реакции нивелируются. Для низкотемпературных каталитических реакций указанные факторы могут иметь существенное значение и должны учитываться при поисках оптимальных условий приготовления.

Поверхность единицы объема катализатора определяется размером частиц, из которых складывается зерно катализатора, и плотностью их расположения. Селективность реакции также зависит от пористой структуры.

Механическая прочность является очень важной для практических целей характеристикой катализатора, определяемой главным образом способом приготовления. Требования к прочности зависят от условий эксплуатации катализатора. В реакторах с неподвижным слоем зерна катализатора подвергаются небольшой нагрузке вышележащего слоя, но должны выдерживать операции транспортировки и загрузки. Для катализаторов, работающих в псевдооживленном слое и особенно в восходящем потоке, необходима устойчивость к ударам и истиранию в потоке. Нужно учитывать изменение прочности под воздействием реакционной среды и повышенной температуры. Для катализаторов с однородной структурой механическая прочность определяется в основном двумя факторами: средним числом контактов между частицами и средней прочностью единичного контакта.

Недостаточная механическая прочность многих промышленных катализаторов приводит не только к потерям катализатора, но и к росту гидравлического сопротивления каталитического реактора и последующих аппаратов. Многие активные катализаторы не могут быть применены в промышленности из-за недостаточной прочности.

Гидродинамические характеристики, определяемые размером и формой зерен катализатора, полностью зависят от способа приготовления. В зависимости от метода формовки — таблетирование, экструзия или отверждение капель золя в жидкости — в реакторы с неподвижным слоем катализатор загружают в форме или таблеток с различным соотношением высоты и диаметра, или цилиндрических гранул с длиной, обычно превышающей

диаметр, или в виде сферических зерен. Выбор формы и размера определяется компромиссом между стремлением снизить влияние внутридиффузионного торможения, падающего с уменьшением отношения объема зерна к его поверхности, и не превысить допустимую величину гидравлического сопротивления, возрастающего с уменьшением размера зерен и свободного объема между ними.

Гидродинамическая характеристика твердых катализаторов, работающих в неподвижном слое, в основном сводится к величине гидравлического сопротивления, определяющего площадь сечения каталитического реактора и расход энергии на проталкивание реакционной смеси. Характер протекания реакционной смеси через слой неподвижного катализатора определяет также значение таких важных коэффициентов, как эффективный коэффициент теплопроводности слоя и коэффициент теплопередачи между слоем и стенкой реактора.

Для катализаторов, используемых в псевдоожиженном слое, существенна способность к псевдоожижению, зависящему не только от размера, формы и массы зерен, но и от прочности их сцепления, определяемой химическим составом поверхности зерен.

Значительного эффекта можно достигнуть изменением формы зерен. Гидравлическое сопротивление слоя зернистого материала очень сильно зависит от доли свободного объема между зернами. Выбирая соответствующую форму зерен, можно увеличить долю свободного объема, что позволяет в несколько раз снизить гидравлическое сопротивление слоя без заметного уменьшения активности единицы объема слоя.

Следующим шагом в этом направлении является применение регулярно уложенного катализатора, например, правильно установленных колец, параллельно установленных стержней и т.п. Для контактных аппаратов дожигания отходящих газов, через которые проходят очень большие объемы газа, рекомендуется применять катализатор в виде параллельно установленных стержней обтекаемой формы или многоканальных монолитных блоков.

Одной из главных характеристик катализаторов является устойчивость к длительной работе, которая зависит от очень большого числа факторов. Снижение каталитической активности может наступить в результате действия различных ядов, поступающих из реакционной смеси или образующихся в результате побочных реакций на катализаторе, химических превращений активного компонента, уменьшения поверхности и изменения пористой структуры катализатора и многих других.

Применение устойчивого носителя не исключает возможности рекристаллизации активного компонента. Она протекает за счет исчезновения мелких кристаллов и роста крупных. Установлено, что этот процесс зависит от поверхностной концентрации активного компонента, усиливаясь с ее увеличением.

В соответствии с разнообразием причин специфичны и подходы к повышению устойчивости. Общая рекомендация сводится к строгому соблюдению состава и исключению попадания примесей, взаимодействующих с активным компонентом или способствующих его рекристаллизации. К наиболее типичным способам сохранения устойчивости катализатора в условиях длительной его эксплуатации относятся: предотвращение перегрева катализатора, предварительная очистка исходных реагентов, подбор достаточно инертных носителей, проведение периодической регенерации, предварительная стабилизирующая термообработка катализатора.

Существенно отметить, что перечисленные важнейшие свойства катализаторов не являются независимыми. Один и тот же фактор может влиять на несколько свойств, изменяя их зачастую в противоположных направлениях. Так, стремление к повышению каталитической активности путем увеличения поверхности в единице объема в результате уменьшения размера пор может сопровождаться снижением избирательности; уменьшение поверхностной концентрации активного компонента путем нанесения его на носители с более развитой поверхностью с целью увеличения термической устойчивости может привести к снижению как активности, так и избирательности; увеличение числа

и размера транспортных пор с целью повышения активности и избирательности может сопровождаться резким снижением механической прочности и т.п.

1.2 Методы получения катализаторов

Методы приготовления катализаторов для различных процессов весьма разнообразны, однако наиболее употребительные можно разделить на следующие группы: а) включающие стадии гелеобразования и осаждения; б) основанные на нанесении активного компонента на носитель; в) основанные на смешении исходных веществ. Наиболее разработанными в настоящее время являются первые две группы методов, на них мы кратко остановимся.

1.2.1 Получение основного компонента катализатора осаждением гидроксидов.

При увеличении рН среды добавлением к раствору соли осадителя первой стадией процесса обычно является образование гидроксида, содержащего основные или кислые соли. Продукты гидролиза подвергаются быстрой полимеризации и конденсации с образованием относительно устойчивых полимолекул, которые можно рассматривать как первичные элементы осадка. Размер первичных частиц для гидроксидов и малорастворимых солей, образующихся при различных пересыщениях, приблизительно одинаков и составляет $4,0 \pm 1,0$ нм. Этот размер определяет максимальную поверхность продукта, достигаемую в том случае, если при последующих стадиях приготовления не произойдет их укрупнения.

По способности к кристаллизации гидроксиды можно разбить на три группы: аморфные, практически не кристаллизующиеся гидроксиды (силикагели); кристаллизуются быстро, без аморфной фазы (гидроксиды магния, кадмия и двухвалентного олова). Кристаллизация аморфных соединений третьей группы протекает сравнительно медленно и часто сопровождается химическими и фазовыми превращениями. В третью группу входят гидроксиды титана, циркония, железа, меди и алюминия, а также гидратированные оксиды пентавалентной сурьмы и четырехвалентного олова.

Кристаллизация обычно сильно снижает растворимость, и в этом случае процесс укрупнения протекает не через переконденсацию, а присоединением к растущим кристаллам целых первичных частиц. Методы осаждения позволяют в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность получаемых катализаторов и носителей. В технологическом отношении они обладают, однако, серьезными недостатками, заключающимися в значительном расходе реактивов, большом количестве сточных вод. Поэтому для катализаторов, и носителей, производимых в количестве нескольких тысяч тонн в год, целесообразно искать другие пути диспергирования — термические, механические или путем осуществления химических превращений в твердой фазе.

1.2.2 Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель.

Преимуществами этой группы методов являются эффективное использование активного компонента вследствие его высокой дисперсности, меньшее количество вредных отходов и др. В зависимости от механизма взаимодействия нанесенные катализаторы можно разделить на два больших класса, которые в дальнейшем будем называть "сорбционными" и "пропиточными". В случае сорбционных катализаторов в процессе приготовления имеет место взаимодействие между носителем и исходным веществом, адсорбирующимся на поверхности. В случае пропиточных катализаторов такое взаимодействие практически отсутствует и исходное соединение активного компонента находится в растворенном состоянии в порах носителя.

Нанесение активного компонента из растворов можно производить разными способами: обработкой носителя избытком раствора, пропиткой по влагоемкости или обрызгиванием носителя раствором исходного компонента. Наиболее прогрессивным представляется метод прокачивания через носитель раствора наносимого соединения постоянной концентрации.

При небольшом содержании активного компонента пористая структура нанесенного катализатора очень мало отличается от структуры носителя, поэтому для создания активных катализаторов очень важным является подбор носителя с оптимальной текстурой.

Характерным свойством нанесенных катализаторов является неравномерность распределения активного компонента по сечению гранулы. Рядом исследователей принято деление нанесенных катализаторов на четыре основных типа: I — с равномерным распределением; II — "корочковый", у которых активный компонент сосредоточен у периферии гранул; III — активный компонент сосредоточен в центре гранулы; IV — активный компонент расположен в средней области, удаленной как от центра, так и от внешней поверхности зерна катализатора.

Оптимальный характер распределения активного компонента зависит как от пористой структуры носителя, так и от кинетических параметров реакции. Приготовление так называемых корочковых катализаторов, содержащих активный компонент вблизи наружной поверхности зерна, целесообразно только в условиях высокой скорости реакции.

Для реакции, протекающих в кинетической области в ряде случаев целесообразно располагать активный компонент в центральной части зерна. При этом внешняя, лишенная активного компонента зона носителя может защищать активный компонент от ядов, кокса и т.д., снижать потери активного компонента при истирании катализатора. Аналогично для реакций, протекающих в диффузионной области, по этим же причинам может оказаться целесообразным располагать активный компонент в сферической области с небольшим защитным слоем свободного носителя.

Характер распределения активного компонента по грануле носителя зависит от ряда факторов: от природы компонентов системы носитель—наносимое вещество, условий приготовления катализаторов.

В случае сильной адсорбции исходного соединения из раствора часто наблюдается также неравномерное распределение активного компонента по

сечению гранулы, которое обусловлено тем, что скорость адсорбции, как правило, значительно превышает скорость диффузии. Равномерного распределения можно достичь, регулируя адсорбционную емкость до величины, отвечающей желаемому содержанию активного компонента в катализаторе.

Метод нанесения используется и для получения катализаторов более сложного состава, активный компонент которых включает два или более элементов.

Существенное влияние на свойства катализаторов оказывает также порядок пропитки: образцы, полученные отдельной пропиткой с последующей сушкой и восстановлением, значительно активнее, дисперснее и более термоустойчивы, чем полученные из смешанных растворов.

Несмотря на разнообразие химического состава, для нанесенных металлооксидных катализаторов можно выделить основные особенности, обусловленные методом нанесения активного компонента: для сорбционного способа характерны высокая, близкая к атомарной, дисперсность частиц активного компонента, сохраняющаяся в широком диапазоне его содержания, и повышенная термостойкость, особенно в случае биеlementных катализаторов.

Катализаторы, полученные способом пропитки, высокодисперсны только при малом содержании активного компонента, и размер частиц сильно зависит от концентрации активного компонента. К достоинствам пропиточного метода следует отнести его простоту и доступность исходных веществ, в основном нитратов и карбонатов. Однако следует указать и ряд недостатков, которые нужно учитывать при использовании этого способа: ограничения по концентрации активного компонента, обусловленные растворимостью исходного вещества и объемом пор носителя; возможность неравномерного распределения активного компонента по сечению гранулы вследствие выноса в процессе сушки части раствора на периферию зерна и т.д.

От указанных недостатков свободны сорбционные методы благодаря образованию химической связи между адсорбируемым веществом и

функциональными группами носителя. Ограничения метода связаны, прежде всего, с недостаточным ассортиментом соединений, обладающих необходимой растворимостью и способных осаждаться на поверхности носителей. Возможности метода расширяет применение металлоорганических соединений, которые имеют низкую температуру разложения, что снижает вероятность миграции частиц активного компонента, обуславливая высокую дисперсность и активность катализатора.

Таким образом, каждый из рассмотренных методов получения катализаторов нанесением обладает достоинствами и недостатками, поэтому при выборе метода приготовления приходится оценивать преимущества того или иного метода и соответствие его требованиям, предъявляемым к катализаторам для данного процесса.

1.2.3 Термическое разложение гидроксидов и солей

Активным компонентом оксидных катализаторов чаще являются не гидроксиды, карбонаты, соли или другие термически неустойчивые соединения, а продукты их термического разложения или взаимодействия - соответствующие оксиды. Процессы, происходящие при превращении исходных веществ в оксиды, можно выразить следующей схемой:

Текстура оксида, образующегося при прокаливании исходного вещества (величина поверхности и пористая структура), зависит от многих факторов: химической природы и текстуры исходных веществ, степени их чистоты от посторонних примесей, состава газовой среды, продолжительности и температуры нагрева.

Существенное влияние на текстуру оксидов оказывают также пористая структура и степень чистоты исходных веществ: а) тонкопористая структура является менее термостойкой, нежели крупнопористая; б) в большинстве случаев введение примесей в большей или меньшей степени снижает термическую устойчивость поверхности.

Если при термической обработке происходит фазовое превращение, то для

многих систем имеет место значительное изменение степени дисперсности частиц новой фазы по сравнению с исходной.

Поскольку величина кристаллов оксида, образующегося при терморазложении, приблизительно одинакова и не зависит от дисперсности исходного вещества, то величина поверхности оксида будет определяться только его плотностью и условиями прокаливания. Следовательно, можно готовить хорошо кристаллизованное исходное вещество в удобном виде для технологической обработки, а затем, варьируя условия прокаливания, получать оксид с заданной поверхностью.

1.2.4 Получение катализаторов методом пиролиза полимерно-солевых композиций (ПСК)

Этот метод основан на введении в раствор термически разлагающихся солей соответствующих металлов и водорастворимого полимера. В качестве солей обычно используют нитраты и ацетаты, а в качестве полимеров наиболее часто полимеры промышленного производства ПВС и ПВПД. Они образуют полимерно-солевые композиции без выпадения осадка и в довольно широком интервале рН. При чем температура их разложения колеблется в пределах 170 – 250°C.

Дальнейшая обработка ПСК может быть проведена двумя способами. Первый заключается в сушке полимерно-солевого раствора. Пленки, полученные при высыхании растворов, проходят термическую обработку, после чего образуются сложные оксиды заданного состава. Затем проводится отжиг полученных порошков в пределах 650 - 950°C. Другой способ сводится к тому, что жидкий полимерно-солевой раствор подвергается нагреванию. При этом сначала происходит его сушка и, далее по мере роста температуры высушенной композиции, протекает реакция ее пиролиза непосредственно на подложке.

1.3 Формование, пористая структура и прочность гранул катализатора

Формование катализатора является одной из наиболее сложных операций.

Лишь в редких случаях можно довольствоваться простым измельчением и отсевом с получением кусков неправильной формы.

В зависимости от назначения катализатора и свойств формуемого материала методы грануляции, используемые в практике, можно разделить на три группы: 1) формование веществ, находящихся в жидкой фазе, — золь и смеси золь с гелеобразными или твердыми компонентами; 2) формование концентрированных пастообразных масс; 3) формование порошкообразных масс.

1.3.1 Жидкофазное формование

Выбор метода формования катализаторов зависит от свойств формуемой массы и требований, предъявляемых к продукту. Если формовке подлежит разбавленная масса, содержащая 10—20 мас.% твердой фазы, и катализатор используется в кипящем слое, то для грануляции используют "газофазную" формовку. Для этого золь тем или иным способом вводят в полую колонну, в которую одновременно подается теплоноситель (горячие дымовые газы, горячий воздух и т.п.). Этим способом образуются частицы размером до 120 мкм, которые с успехом используются для проведения процессов в кипящем слое.

Жидкофазный способ грануляции позволяет получать крупные сферические частицы. При жидкостной формовке формуемый материал вносят в колонну, заполненную двумя несмешивающимися жидкостями. Образование сферических гранул происходит в верхнем слое, обычно состоящем из жидких углеводородов. Коагуляция золя и отверждение гранул происходят в нижней части колонны, заполненной раствором коагулятора.

На активность катализаторов большое влияние оказывает их пористая структура. Одним из факторов, влияющих на текстуру катализаторов и носителей, является глубина созревания гелей на стадии формования. Последняя определяется величиной рН золя, концентрацией в нем твердой фазы, длительностью и температурой синерезиса. При увеличении глубины

созревания объем и размер пор возрастают, а величина поверхности может проходить через максимум, прочность гранул, напротив, через минимум.

1.3.2 Формование пастообразных масс

Формуемость пастообразных материалов, содержащих 30—70 масс.% твердой фазы, основана на способности материалов под влиянием механических воздействий изменять свои физико-механические свойства, в результате чего масса получает способность приобретать и сохранять придаваемую ей форму. В процессе дальнейшей обработки сформованных гранул после удаления дисперсной среды твердые частицы образуют жесткий каркас, а частицы коллоидной фракции образуют коагуляционные или кристаллизационные связи между собой и с поверхностью частиц твердой фазы, объединяя всю массу в единую систему.

Формуемость пастообразных материалов не может быть охарактеризована каким-нибудь одним свойством. Работами в области формования керамических масс показано, что для этого необходимо знание по крайней мере трех характеристик: быстрой и медленной эластических деформаций и пластической деформации. Структурно-механические свойства паст определяются соотношением этих характеристик. Оказалось возможным выделить шесть структурно-механических типов формуемых материалов и установить связь между принадлежностью материала к тому или иному типу и его формуемостью. Пасты со структурой нулевого и третьего типов формуются плохо, керамическим массам такого рода свойственно хрупкое разрушение структуры. Первый и второй структурные типы, характеризующиеся значительным развитием медленных эластических деформаций, формуются хорошо. Массы четвертого и пятого структурных типов характеризуются значительным развитием пластических деформаций.

Реологические свойства формуемых масс и соответственно их формуемость можно регулировать изменением влажности, введением малых добавок электролитов и поверхностно-активных веществ (ПАВ), смешением

материалов с различными структурно-механическими свойствами и механической обработкой. Варьируя эти свойства, можно переводить материал из одной группы в другую и соответственно придавать неформующимся массам свойства, необходимые для успешного формования.

Существенное влияние на реологические свойства паст и текстуру готового продукта может оказывать механическая обработка влажной пасты перед формовкой. Одновременное использование механического воздействия и ПАВ позволяет в широких пределах изменять формуемость, пористую структуру и, следовательно, прочность катализаторов.

1.3.3 Формование порошкообразных масс

Грануляция порошкообразных масс может производиться несколькими способами. Наиболее употребительными являются окатывание и таблетирование.

Окатывание. Способ грануляции окатыванием состоит в том, что увлажненный порошкообразный материал подвергают обработке во вращающемся барабане или на тарельчатом (дисковом) грануляторе. В процессе грануляции при вращении рабочей части машины (барабана или тарелки) частицы порошка под влиянием центробежной силы отбрасываются к стенке. Часть порошка захватывается стенкой и поднимается на некоторую высоту, а затем падает или сползает вниз. При подъеме частицы движутся совместно со стенкой, практически не перемещаясь друг относительно друга. По достижении некоторой высоты, зависящей от массы частицы, скорости вращения стенки и угла естественного откоса, гранула под действием силы тяжести скатывается вниз. В процессе перемещения сверху вниз гранулы перекатываются по поверхности более мелких частиц, при этом они увеличиваются в размере и уплотняются за счет внедрения в их объем частиц меньшего размера. Конечная величина гранул зависит от свойств гранулируемого материала, количества связующего и параметров машины.

Гранулирование методом окатывания можно осуществлять как сухим, так

и влажным методом. Чаще всего используется гранулирование в присутствии воды и водных растворов связующего. Взаимодействие между частицами порошка при влажном гранулировании происходит через гидратные оболочки, их окружающие, и прочность сцепления между ними зависит от толщины оболочек, величина которой определяется содержанием воды и дисперсностью материала. Капли жидкости, смачивая частицы порошка, способствуют их соединению. Если жидкости мало, то объединение частиц происходит под действием адсорбционных сил, если имеется иммобилизованная жидкость, то — капиллярных сил.

Большое влияние на свойства гранулята оказывает пластичность формируемого материала, обусловленная присутствием в нем коллоидных и полукolloидных частиц, образующих коагуляционные структуры. В качестве пластификатора можно использовать бентонит, глины и т.п., образующие с водой тиксотропную коагуляционную структуру, скрепляющую частицы твердой фазы в единую конструкцию.

Хотя введение добавок в твердом виде и позволяет изменять свойства шихты в желаемом направлении, однако достижение равномерного распределения добавки в объеме представляет значительные трудности. Поэтому целесообразнее вводить добавки в растворенном состоянии.

Повышения прочности гранул порошкообразных материалов можно достигнуть также введением ряда поверхностно-активных веществ. Упрочняющее действие ПАВ объясняется образованием прочных коагуляционных и конденсационных связей в местах контакта частиц материала вследствие адсорбированного модифицирования их поверхности.

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

Важным недостатком этого способа грануляции прессованием является быстрое изнашивание дорогостоящего пресс-инструмента (матриц и пуансонов). Для снижения изнашиваемости инструмента, а также давления прессования, необходимого для достижения заданной прочности, полезно введение в прессуемую шихту некоторых добавок, уменьшающих трение частиц друг о друга и о стенки пресс-формы. Простейшей "смазкой" является вода, которая может значительно изменить таблетруемость: при малой влажности материал может не таблетироваться; слишком высокая влажность приводит к потере прочности. Оптимальное количество воды зависит от природы таблетлируемого материала, и для каждого вида необходимо подбирать оптимальную влажность экспериментально.

Еще более эффективными смазками являются графит, стеариновая кислота, стеараты аммония, магния, кальция и цинка, а также олеиновая кислота и поливиниловый спирт, которые оказывают заметное влияние на таблетруемость при введении их в шихту уже в количестве 0,1 — 2 мас.%. Введение в шихту 1% графита уменьшает трение о стенки матрицы в 1,4 раза, а 1% стеарата аммония — в 1,8 раза во всем диапазоне усилий прессования.

Кроме этого, введение в шихту смазок обуславливает изменение прочности получаемых таблеток, зависящее от природы и количества добавки: при увеличении давления прессования образцы с добавками графита, стеарата аммония и стеариновой кислоты повышают прочность вплоть до давления 250 МПа, при дальнейшем повышении давления до 400 МПа — несколько снижают.

На прочность таблеток оказывает влияние также количество вводимой добавки. С уменьшением количества вводимой добавки механическая прочность таблеток возрастает, но одновременно увеличивается и усилие, необходимое для выталкивания их из матрицы. Оптимальными условиями для получения таблеток с достаточно высокой механической прочностью при относительно небольшом усилии выталкивания являются следующие: шихту следует таблетировать при давлении 200—350 МПа с добавкой 2% графита или

0,5—1% стеарата аммония.

1.4 Спекание катализаторов при термообработке

Стадия термообработки при повышенных температурах часто сопровождается частичным спеканием. При этом происходит стабилизация структуры и фазового состава катализатора, что особенно важно для катализаторов, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах. Кроме того, спекание в ряде случаев приводит к некоторому росту механической прочности, устранению снижающих селективность микро-пор и т. д.

Изменения текстуры при спекании существенно зависят от температуры, химического и фазового состава катализатора, исходной пористой структуры, типа и содержания примесей, среды и длительности термообработки и т. д.

Механизмы переноса при гидротермальном спекании отличаются дополнительной возможностью переноса по жидкой фазе, включающего стадии растворения, объемной диффузии и конденсации. Действие возникающих в такой системе капиллярных сил приводит к уплотнению упаковки "жестких" доменов, суммарный объем пор и поверхность соответственно сокращаются практически пропорционально за счет коалесцирующих участков, а объем, размер и поверхность пор в оставшихся участках практически не меняются. Действие этого механизма обычно проявляется на начальных стадиях высокотемпературного спекания.

Дальнейшее повышение температуры увеличивает скорость коалесценции и объемной диффузии за счет снижения вязкости и роста коэффициента диффузии, а также доли охваченных этими процессами участков. В этих условиях возможно перемещение образующейся вязкотекучей фазы в пористое пространство сохранившихся жестких доменов.

Перенос по механизму объемной диффузии обычно происходит при температурах выше $\sim 0,6 T_{пл}$, по механизму вязкого течения — при температурах, близких к $T_{пл}$, с учетом факторов, отмеченных выше при

определении температурного диапазона начала спекания по механизму поверхностной диффузии.

3.2 Методы определения каталитической активности

Для определения каталитической активности необходимо измерить скорость реакции в заданных условиях при отсутствии диффузионных искажений. Эти измерения обычно проводят при одинаковой и постоянной температуре в реакторе.

Методы, используемые для измерения каталитической активности, можно разбить на две группы: 1) статические, осуществляемые в закрытых системах, 2) проточные, реализуемые в открытых системах.

3.2.1 Статические методы

При статических методах процесс осуществляется нестационарно: реактор заполняется реакционной смесью и по изменению ее состава со временем определяется скорость реакции. Состав реакционной смеси меняется со временем, и это изменение характеризует скорость реакции. Если объем реакционной системы v сохраняется постоянным, то

$$w = - \frac{dc_i}{dt} \quad (1)$$

здесь c_i — концентрации компонентов реакционной смеси; t — время.

Необходимо заметить, что равенство скорости реакции производной концентрации по времени не имеет общего значения, а справедливо лишь при постоянном объеме реакционной системы.

Каталитическая активность в случае реакции гомогенного катализа

$$a = - \frac{dc}{dt} \frac{1}{c_k} = \frac{c_0}{c_k} \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

и для гетерогенного катализа на твердых катализаторах

$$a = - \frac{dc}{dt} \frac{1}{s} = \frac{c_0}{s} \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

Здесь c_0 — начальная концентрация реагирующего вещества; $x = (g_0 - g)/g = (c_0 - c)/c_0$ — степень превращения; g_0 — начальное число молей реагирующего вещества; g — число молей в момент времени t ; $c = g/v$ — концентрация в момент времени t .

Схема установки для измерения скорости реакции в газовой фазе в статических условиях представлена на рис. 3.1..

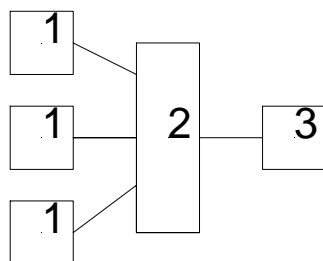


Рис. 3.1.. Схема статической установки для измерения скорости реакции в газовой фазе

(1 — сосуды с исходными компонентами; 2 — реакционный сосуд, содержащий катализатор; 3 — прибор, определяющий изменение состава реакционной смеси).

Протекание реакции может регистрироваться измерением состава либо какого-нибудь свойства реакционной смеси, зависящего от состава. Для реакций, идущих с изменением объема или с образованием легко конденсирующегося продукта, удобно определять скорость по изменению давления. Часто используют изменения теплопроводности, показателя преломления, абсорбционных коэффициентов и т.п. Прямое определение состава реакционной смеси можно производить масс-спектрометрически или хроматографически, отбирая с помощью тонкого капилляра очень малые порции газа. Возможно использование химических методов анализа.

При работе по циркуляционной схеме анализатор должен располагаться как можно ближе к циркуляционному контуру. Форма критериев равенства концентраций может меняться в зависимости от схемы установки и конструкции реактора, но методы их вывода аналогичны приведенным выше.

Для получения достоверных значений активности катализаторов необходимо уделять также внимание постоянству температуры катализатора во всем объеме реактора. Это легко достигается, если катализатор располагается на стенках реактора, помещенного в термостат. При использовании катализатора в форме проволоки или ленты, нагреваемой электрическим током, необходимо учитывать возможность снижения температуры вблизи контактов. Отличие температуры реакционной смеси от температуры катализатора не имеет существенного значения.

Статические методы не требуют значительного расхода реакционной смеси и позволяют в большинстве случаев применять простые способы измерения скорости реакции. Они получили широкое распространение и одно время считались наиболее совершенными методами определения каталитической активности. В дальнейшем, однако, оказалось, что это верно лишь для весьма ограниченного числа реакций.

Основной недостаток статических методов обусловлен их нестационарностью. Изменение состава реакционной смеси по мере протекания реакции может приводить к изменению состава, а следовательно, и свойств катализатора. Эти изменения могут протекать медленно, и в результате измеряемая скорость реакции может не соответствовать стационарному составу катализатора по отношению к реакционной смеси, что является источником существенных ошибок при исследовании активности твердых катализаторов.

Статические методы используются в тех случаях, когда протекание каталитической реакции не меняет состав катализатора. В полной мере это условие соблюдается для реакции изотопного обмена или пара-орто-превращения водорода, когда химический состав реакционной смеси сохраняется постоянным в процессе превращения. В остальных случаях каталитическая активность, измеряемая статическими методами, может не соответствовать стационарному состоянию катализатора.

Определенные осложнения при использовании статических методов возникают также в результате сорбции компонентов реакционной смеси на

твердых катализатора X , что приводит к изменению состава и затрудняет измерение скорости химического превращения.

3.2.2 Проточные методы

От недостатков статических методов свободны проточные методы исследования, при которых реакционная смесь непрерывно, с постоянной скоростью проходит через реактор. При достаточной длительности опыта в каждом сечении реактора устанавливается стационарный состав реакционной смеси и катализатора.

Состав реакционной смеси меняется по длине реактора в результате протекания реакции и продольного перемешивания. При измерениях каталитической активности следует осуществлять один из крайних случаев: идеальное вытеснение или полное смешение реакционной смеси вдоль реактора. В промежуточных случаях однозначная трактовка экспериментальных данных очень затруднена.

Режим идеального вытеснения отвечает отсутствию продольного перемешивания при постоянстве концентраций в сечениях, перпендикулярных направлению потока реакционной смеси. Изменение концентраций реагирующих веществ по длине реактора определяется только протеканием реакции.

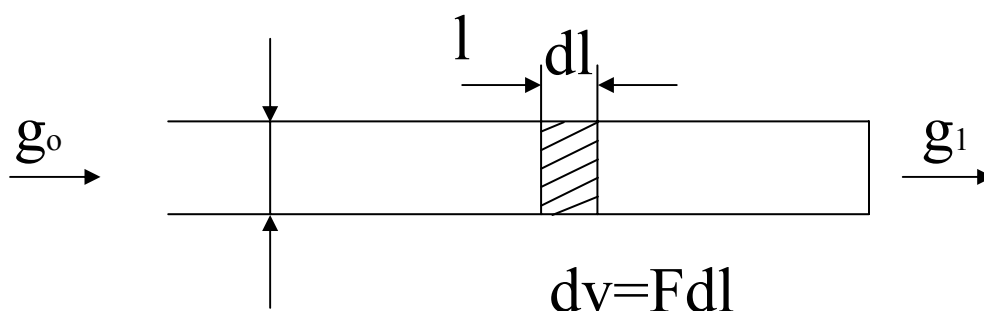


Рис. 3.2. Схема реакционной зоны реактора идеального вытеснения

Скорость реакции на расстоянии l от начала реакционного объема (рис. 3.2) равна $-dg/dv$. Введем степень превращения реагирующего вещества в данном сечении реактора:

$$X = (g_0 - g) / g_0 \quad (4)$$

Здесь g_0 — число молей реагирующего вещества, поступающих в единицу времени в реакционный объем; g — то же, для сечения l ; F — площадь сечения реактора; v — объем катализатора. Тогда

$$g = g_0(1-X) = V_0 C_0(1-X), \quad (5)$$

где V_0 — общий объем реакционной смеси, входящей в реактор в единицу времени, и C_0 — начальная концентрация реагирующего вещества. Скорость реакции в сечении l

$$-\frac{dg}{dv} = \frac{d(V_0 C_0(1-X))}{dv} = V_0 C_0 \frac{dx}{dv} = C_0 \frac{dx}{dt} \quad (6)$$

Здесь $t = v/V_0$ — переменная, имеющая размерность времени, иногда называемая временем контакта.

В случае гомогенной реакции, протекающей без изменения объема и при постоянстве температуры вдоль реактора, значения этой переменной действительно пропорциональны времени пребывания реакционной смеси в рассматриваемом объеме реактора. Вообще же вследствие возможного изменения числа молекул в результате реакции, изменения температуры или наличия твердого катализатора, занимающего часть реакционного объема, t может значительно отличаться от действительного времени прохождения реакционной смеси через рассматриваемый объем реактора. отождествление t с действительным временем пребывания в реакционном объеме, встречающееся в некоторых исследованиях, может привести к значительным ошибкам. Так, например, при более рыхлом расположении катализатора в реакционном объеме действительное время пребывания возрастает вследствие увеличения доли свободного объема. Подстановка в выражение (6) вместо t действительного времени пребывания реакционной смеси в объеме приведет к выводу, что количество прореагировавшего вещества, при этом увеличится. В действительности же оно уменьшится из-за уменьшения количества катализатора в единице реакционного объема.

Для реакций гетерогенного катализа v в уравнении (6) характеризует количество катализатора. Целесообразно приравнивать его к полному объему

слоя катализатора при определенной плотности засыпки, для которой рассчитывается активность. Начальный объем реакционной смеси удобно относить к стандартным условиям (273 К, 0,1 МПа).

Часто для характеристики объема реакционной смеси, проходящей через единицу объема катализатора, пользуются величиной, обратной времени контакта $1/t = V_0/v$, называемой объемной скоростью и имеющей размерность обратного времени, обычно ч^{-1} .

Для соблюдения режима идеального вытеснения необходимо, чтобы интенсивность переноса реагирующих веществ потоком реакционной смеси значительно превышала интенсивность продольного смешения. Механизм продольного смешения довольно сложен, и его интенсивность в основном определяется турбулентностью потока реакционной смеси. Продольным перемешиванием можно пренебрегать во всех случаях, когда по длине слоя катализатора располагается большое число зерен катализатора. Искажения продольной диффузии можно ожидать лишь в том случае, когда достаточно полное превращение (X близко к единице) происходит в слое длиной в несколько зерен катализатора.

На рис. 3.3 представлена общая схема проточной установки для определения каталитической активности.

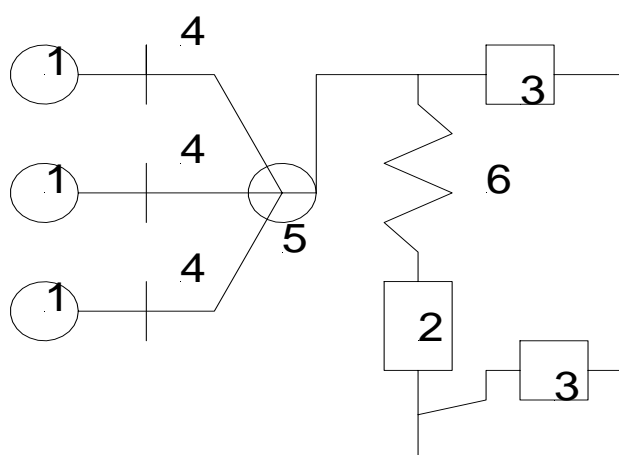


Рис. 3.3. Общая схема проточной установки для определения каталитической активности (1 — сосуды с исходными веществами; 2 — реактор с

катализатором; 3 — анализаторы состава; 4 — измеритель количества подаваемого газа; 5 — смеситель; 6 —подогреватель).

Результаты анализа реакционной смеси до и после слоя катализатора позволяют определить конечное изменение степени превращения X в объеме катализатора V , т.е. за время контакта t . Для облегчения обработки результатов измерений температуру по слою катализатора следует поддерживать постоянной. Существенным недостатком проточного метода в условиях идеального вытеснения является невозможность непосредственного измерения скорости реакции. Необходимо провести ряд измерений X при вариации t путем изменения объема подаваемой реакционной смеси или объема катализатора и для определения dx/dt графически дифференцировать $X(t)$, что значительно снижает точность определения каталитической активности.

Каталитическая активность для реакций гомогенного катализа

$$a = \frac{C_0}{C_K} \frac{dx}{dt} \quad (7)$$

и для твердых катализаторов

$$a = \frac{C_0}{S} \frac{dx}{dt} \quad (8)$$

Как уже указывалось, для правильной характеристики каталитической активности твердых катализаторов измеряемая скорость реакции не должна быть искажена влиянием процессов переноса вещества и тепла к поверхности катализатора.

Проверить влияние переноса к наружной поверхности можно экспериментально, варьируя линейную скорость реакционной смеси при постоянном времени t . Измерения каталитической активности следует проводить в условиях, когда изменение линейной скорости реакционной смеси при постоянном t не влияет на скорость реакции.

Существенное влияние на наблюдаемую скорость реакции и селективность могут оказывать и процессы диффузии реагирующих веществ и продуктов внутри пористых зерен катализатора. Проверить влияние внутренней диффузии на измеряемую скорость реакции можно экспериментально, проводя измерения

при различных размерах зерен. Измерение каталитической активности следует проводить при измельчении зерен катализатора до таких размеров, когда дальнейшее дробление уже не влияет на скорость реакции.

Необходимым условием правильного измерения каталитической активности являются также достижение одинаковой температуры во всем реакционном объеме. Для этого реактор помещают в баню или печь с постоянной температурой. Для реакций, протекающих со значительным тепловым эффектом, при этом может возникать разность температур между центральной и периферийной частями реакционного объема.

Поперечный перенос тепла в реакционном объеме, заполненном зернистым катализатором, осуществляется тремя путями: 1) конвективной теплопроводностью(λ_k), 2) собственной теплопроводностью материала насадки(λ_t) и 3) излучением между отдельными зернами катализатора(λ_n).

$$\lambda_{эф}=\lambda_k+\lambda_t+\lambda_n \quad (9)$$

Из этих трех составляющих наибольшее значение имеет коэффициент конвективной теплопроводности.

Составляющая коэффициента теплопроводности, отвечающая собственной теплопроводности катализатора, играет меньшую роль в общем переносе тепла даже при высоком значении коэффициента теплопроводности самих зерен. Это связано с тем, что основное сопротивление при переносе тепла оказывают места контакта между зернами.

Перенос тепла излучением можно приближенно оценить, рассматривая слой катализатора как систему экранов, расстояние между которыми равно размеру зерна.

В этом приближении $\lambda_n \approx 0,002d(T/1000)^3$, где d - средний размер зерна, см; и T - абсолютная температура. При осуществлении реакции при атмосферном давлении λ_k обычно имеет значение $(0,5-1) \cdot 10^{-3}$ Дж/см•с•К, λ_n достигает близкой величины при 600 К. При низких температурах λ_n можно не учитывать.

Основным достоинством проточного метода является возможность определения каталитической активности при стационарном состоянии

катализатора. Существенным недостатком является упомянутая выше невозможность прямого измерения скорости реакции и трудность осуществления режима идеального вытеснения. При испытании твердых зернистых катализаторов значительные нарушения создает так называемый стеночный эффект — увеличение свободного сечения слоя зерен катализатора и соответственно скорости потока реакционной смеси вблизи стенок реактора.

Для его уменьшения следует увеличивать соотношение между диаметром реактора и размером зерен катализатора. При этом, однако, затрудняется достижение одинаковой температуры в слое катализатора для реакций, связанных с тепловым эффектом, так как возрастает величина критерия изотермичности (9).

Вследствие неравномерного протекания газа по сечению реакционного объема режим идеального вытеснения не может быть осуществлен при испытании отдельных крупных зерен катализатора и для псевдоожигенного слоя катализатора.

Режим полного смешения. Проточный метод в этом режиме свободен от указанных недостатков. В таком случае состав реакционной смеси во всем объеме реактора практически одинаков и равен составу смеси, выходящей из реактора. В реакторах полного смешения наряду с условиями стационарности температура и концентрация относительно длины реактора остаются постоянными, на основании чего было предложено называть эти реакторы безградиентными.

Только при очень низких давлениях требуемая полнота смешения может быть достигнута путем диффузии.

Обычно приходится применять принудительную циркуляцию с помощью поршневых или лопастных электромагнитных насосов, сильфонных, мембранных и т.п. Реакционная смесь циркулирует в контуре, включающем реактор, подогреватель (холодильник), циркуляционный насос и ротаметр (рис. 3.4). Интенсивность циркуляции $V_{\text{ц}}$ во много раз превосходит объем свежей реакционной смеси V , вводимой в реактор. Благодаря этому изменение степени

превращения при прохождении через реактор составляет очень малую величину (Δx) и состав реакционной смеси во всем контуре приблизительно постоянен, хотя может сильно отличаться от состава исходной смеси.

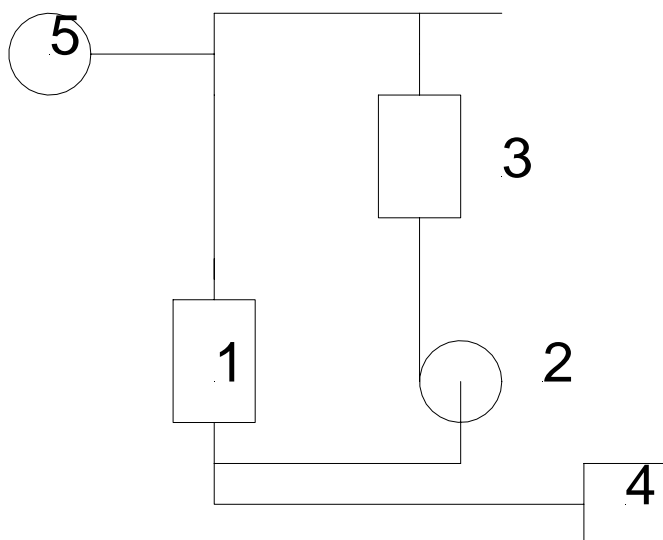


Рис. 3.4. Принципиальная схема проточной установки полного смешения с принудительной циркуляцией (1— реактор; 2— циркуляционный насос; 3— ротаметр; 4— анализатор; 5— сосуд с исходным веществом).

Определяется также состав исходной реакционной смеси, выходящей из реакционного контура. Скорость реакции вычисляется из уменьшения количества исходных веществ или уменьшения количества продуктов в потоке, выходящем из циркуляционного контура, по сравнению с входящей реакционной смесью.

Для простой реакции при степени превращения реактанта в исходной смеси x_0 и в конечной x скорость реакции:

$$w = C_0 V \frac{(X - X_0)}{v} = C_0 \frac{(X - X_0)}{t} \quad (10)$$

отвечает составу реакционной смеси в циркуляционном контуре, равному составу на выходе из системы. В случае сложных процессов измерение концентрации всех продуктов, выходящих из системы, позволяет вычислять скорости всех реакционных маршрутов, по которым протекает в реакторе превращение исходных веществ.

В соответствии с выражением (10) каталитическая активность для гомогенных каталитических реакций

$$a = \frac{C_0}{C_\kappa} = \frac{X - X_0}{t} \quad (11)$$

и для гетерогенных

$$a = \frac{C_0}{s} = \frac{X - X_0}{t} \quad (12)$$

Как показывает уравнение (10), рассматриваемый метод позволяет непосредственно измерять скорость реакции. Варьируя $t = v/V$ и состав исходной смеси, можно измерять скорость реакции при различных составах реакционной смеси.

Для того чтобы состав реакционной смеси при прохождении через реактор не изменялся заметным образом, интенсивность циркуляции $V_{\text{ц}}$ должна во много раз превышать объем исходной смеси, подаваемой в систему.

Исследование каталитической активности в условиях, близких к полному смешению, представляет существенные преимущества. К их числу следует отнести 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.

Высокая линейная скорость реакционной смеси облегчает устранение искажений, связанных с переносом вещества к наружной поверхности зерен катализатора. Искажения, связанные с переносом внутри зерен, сохраняются, и их снятие требует уменьшения размера зерен катализатора при испытании.

Очень важно, что при интенсивной циркуляции наблюдаемая скорость реакции не зависит от неравномерности прохождения реакционной смеси по сечению реактора. Это позволяет производить измерения активности отдельных зерен катализатора, а также псевдооживленного слоя, в котором может иметь место значительный проскок газа в виде пузырей.

Необходимо отметить, что проточный метод с принудительной циркуляцией не может применяться в тех случаях, когда возможны какие-либо

химические превращения реакционной смеси вне реактора в пределах циркуляционного контура или конденсация в нем каких-либо продуктов. Для устранения последней циркуляционный контур часто приходится поддерживать при повышенной температуре.

Проточный метод с полным смешением целесообразно применять и для исследований катализаторов при повышенных давлениях. В таком случае циркуляция может осуществляться с помощью сильфонного насоса. Также возможны и другие схемы с циркуляцией путем термоконвекции и безградиентными реакторами. [Ошибка! Закладка не определена.]

При проточно-циркуляционных методах для расчета скорости реакции используется не малая разность концентраций реакционной смеси на входе и выходе из слоя катализатора, а значительная разность концентраций смеси, поступающей в циркуляционный контур и выходящей из него. Благодаря этому каталитическая активность может быть измерена проточно-циркуляционным методом с гораздо большей точностью.

3.2.3 Импульсные методы

Для исследования катализаторов в последнее время нашли применение импульсные методы. Первоначально они использовались для быстрых предварительных испытаний каталитических свойств, а затем для исследования кинетики при нестационарных состояниях катализатора. Для последней цели особенно полезна методика Веняминова—Щукина, в ней используется реактор полного смешения с вибро-ожиженным слоем катализатора, включенный в импульсную микрокаталитическую установку. Исследование проводится в микрореакторе с небольшим количеством катализатора. В качестве газа-носителя применяются инертные газы или один из газообразных компонентов исследуемой реакции. Остальные компоненты вводятся периодически в поток газа-носителя и, пройдя слой катализатора, поступают в хроматографическую колонку, на которой происходит разделение продуктов и непрореагировавших компонентов реакционной смеси.

Метод позволяет за короткий срок оценить относительную активность и селективность большого числа катализаторов при варьировании температуры и в небольших пределах времени контакта. Необходимо, однако, помнить, что импульсное введение компонентов реакционной смеси исключает возможность достижения стационарного состояния катализатора. Измеренная таким способом активность может в некоторых случаях очень существенно отличаться от стационарной активности исследуемых катализаторов. Эти отличия зависят от кинетических особенностей изучаемой реакции, наличия диффузионных процессов и других факторов.

При измерении активности твердых катализаторов импульсным методом важно учитывать возможность хроматографического разделения реакционной смеси при прохождении через слой катализатора. Возможность разделения зависит от отношения времени ввода импульса $t_{\text{и}}$ к времени контакта в слое катализатора $t = V_{\text{а}}/V$, где V — скорость подачи газа-носителя и $V_{\text{а}}$ — объем катализатора. Хроматографическое разделение может возникнуть лишь при $t_{\text{и}}/t < 1$. В этом случае при достаточно сильной адсорбции продукты реакции и исходные компоненты могут разделяться в самом слое катализатора, выполняющем роль хроматографической колонки, и анализироваться непосредственно на выходе из реактора с помощью подходящего детектора.

Метод представляет значительный интерес для изучения механизма каталитических реакций, так как он позволяет измерять скорость превращения при исключении влияния продуктов и примесей. При этом могут быть сделаны интересные выводы о порядке реакции не только по изменению степени превращения с временем контакта, но и по форме выходной кривой продукта, полученной при одной скорости газа-носителя.

Для количественной характеристики активности катализаторов в стационарных условиях испытание в хроматографическом режиме еще менее надежно, чем импульсный метод в микрореакторе.

Хотя импульсные методы в микрореакторе и не пригодны для определения каталитической активности в стационарных условиях, они полезны для

измерения скорости каталитической реакции при различных отклонениях состава катализатора от стационарного[Ошибка! Закладка не определена.].

Экспериментальная часть

Используемые материалы и приборы

Для выполнения поставленных задач используются следующие материалы: Al_2O_3 , MnAl_2O_4 , LaMnO_3 . Образцы, приготавливаются пиролизом полимерно-солевых (нитратных) композиций.

Удельная поверхность образцов определяется методом низкотемпературной сорбции азота с тепловой десорбцией, с использованием прибора Tristar-3000 или его аналогов. Типичные характеристики полученных материалов приведены в таблице 1. Непосредственным объектами исследования являются гранулы катализаторов различного состава размером 1,4-1,6 мм.

Таблица 1

Параметры объектов исследования

N	образец	$S_{\text{уд}}(\text{м}^2/\text{г})$	Температура зажигания, °C	Навеска, г	$V, \text{м}^3$
1	Al_2O_3	50,4231	120	1,651	0,000003
2	MnAl_2O_4	21,6669	130	1,918	0,000002
3	LaMnO_3	18,1375	70	1,517	1,3E-06
4	$\text{LaMnO}_3 + 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$	24,59462	70; 130	1,3655	1,1E-06
5	$\text{LaMnO}_3 + 20\% \text{MnAl}_2\text{O}_4$	18,84338	90	0,9091	0,000001
6	$\text{Cs}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{VO}_4$	0,515	220	1,5415	8,5E-07
7	$\text{Cs}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{VO}_4 + 10\% \text{Cs}_2\text{SO}_4$	0,2522	230	1,6138	1,5E-06
8	$\text{La}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{MnO}_3$	18,2008	115	0,4776	5E-07
9	$\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}\text{MnO}_3$	15,4918	115	0,664	6,5E-07
10	LaMnO_3 (на пеноникеле)	18,1375	145	0,4189	1,06E-05

Исследования каталитической активности проводятся с использованием следующих приборов: реактор проточно-циркуляционного типа Катакон 1.1(см. рис. 3.5); газоанализатор Testo-350 XL; Tristar-3000 (или его аналог).

Методика эксперимента

Сложнооксидные композиции приготавливаются методом пиролиза ПСК и отжигаются при температурах 650 - 900 °С. Образцы готовят в форме гранул: формуют в таблетки, а затем дробят их и просеивают через сита с заданным размером ячеек $d=1,4-1,6$ мм.

Реакции окисления СО проводятся в реакторе проточно-циркуляционного типа (Катакон-1,1). Перед началом эксперимента в реактор загружаются гранулы катализатора и прогреваются при температуре 400-415 °С. После этого в блок-реактор подается реакционная смесь. Содержание СО в газовой смеси задается 0,2 об. %, скорость газового потока 6,3 литра в час, нагрузка на катализатор при этом составляет порядка 1500 ч⁻¹. Для задания смеси используется газовый баллон с содержанием СО – 20,3% и инертным наполнителем N₂, и компрессор ЗиЛ. Соотношение кислорода воздуха и оксида углерода задается при помощи системы кранов дозаторов. Для определения содержания оксида углерода в исходной и конечной реакционных смесях используется газоанализатор Testo-350 XL. Экспериментальные данные по степени конверсии СО получают при ступенчатом охлаждении реакционной зоны, при этом пользуются терморегулятором Термодат-10 ТП. При достижении каждого нового значения температуры данные регистрируются только после выдержки около 20 минут, (при достижении стационарного процесса окисления СО). Полученные данные строят в виде графика зависимости степени превращения от температуры. Температура зажигания каталитической реакции определяется по излому указанной зависимости. Полученные данные позволяют сравнить между собой каталитическую активность различных составов, сделать выводы о наличии эффекта промотирования сложнооксидных катализаторов. Например, оксид алюминия и алюмо-марганцевая шпинель являются промоторами перовскитных катализаторов, существенно увеличивая их активность.

Исследования могут быть проведены и на катализаторах, нанесенных на ВПЯМ (пеноникель). Для получения этих образцов готовят ПСК заданного состава, в ней пропитывается носитель, дают стечь излишкам раствора, после чего образец подвергают отжигу при 650 °С. Эту процедуру проделывают два-три раза для достижения заданной массы катализатора на носителе.

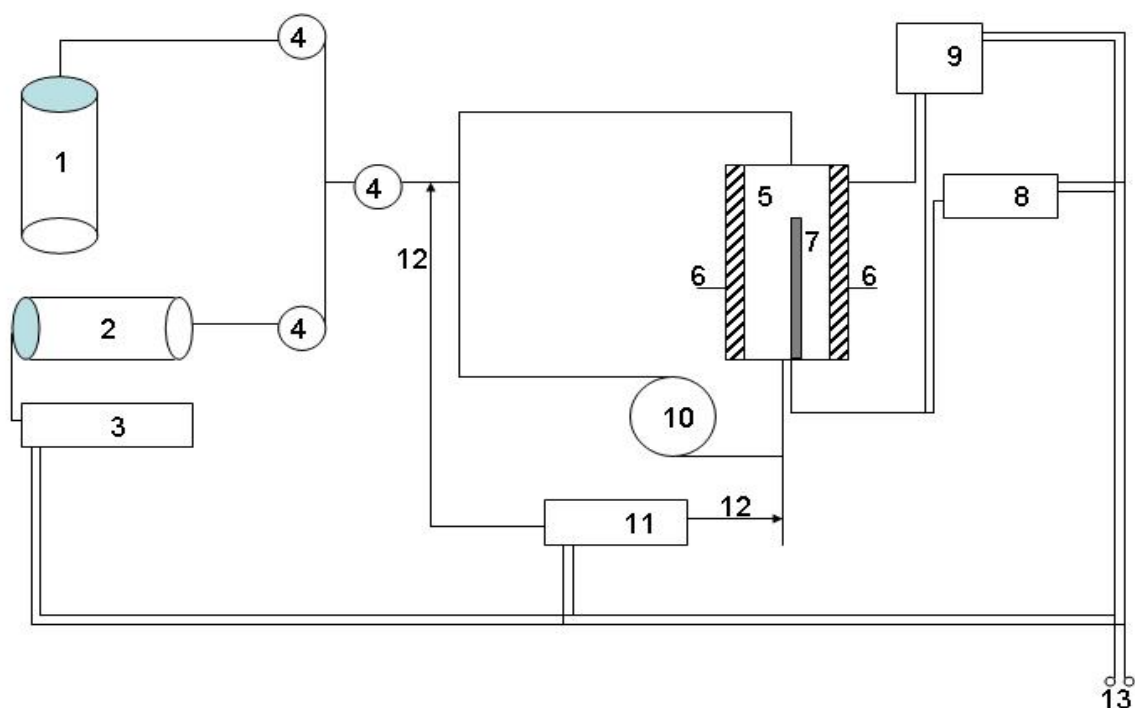


Рис. 3.5 схема рабочей установки, модифицированной из установки Катакон-1.1

- | | |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 1. баллон с газовой смесью | 8. измеритель температуры (Катакон-1.1) |
| 2. компрессор (ЗиЛ) | 9. терморегулятор Термодат-10 ТП |
| 3. электродвигатель типа 4АМХ90Л4УЗ с насосом 16Т5509 | 10. циркуляционный насос (Катакон-1.1) |
| 4. краны-дозаторы (Катакон-1.1) | 11. газоанализатор Testo-350 XL |
| 5. блок-реактор (Катакон-1.1) | 12. места отбора проб реакционных смесей |
| 6. нагреватель (Катакон-1.1) | 13. электропитание установки |
| 7. термосопротивление (Катакон-1.1) | |

Лабораторная работа
Сравнительное изучение активности каталитических материалов в
гетерогенной реакции окисления монооксида углерода
(с использованием поглотительного раствора и
спектрофотометрического анализа)

Назначение: лабораторная работа выполняется студентами кафедры физической химии, специализирующимися в области получения каталитических материалов, может быть использована при подготовке всех студентов специализирующихся в области экологии. Настоящая работа является вариантом лабораторной работы, выполняемой в рамках спецкурса “Защита атмосферы от выбросов вредных веществ”

Цель: ознакомление студентов с методами определения каталитической активности и средствами измерения концентрации вредных газообразных веществ.

Используемые материалы:

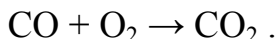
1. Азот газообразный технический (баллон).
2. Газообразная смесь, содержащая 10,3 об. % СО и 7,6 об. % кислорода в азоте.
3. Образцы катализаторов на твердых носителях — выдаются преподавателем.
4. Соединительные трубки, пробки резиновые.
5. Уплотнительные материалы.

Оборудование:

1. Трубчатый кварцевый каталитический реактор.
2. Трубчатая лабораторная электропечь.
3. Газометр с устройством стабилизации газового потока.
4. Термopapa типа ХА в комплекте с милливольтметром или цельсисметром.
5. Аспиратор АМ-5М с индикаторными трубками С-1 или газоанализатор IMR-3000P.
6. Секундомер.
7. Промывная склянка для газов.
8. Мерный цилиндр на 500 мл.
9. Штангенциркуль.

На катализаторе происходит существенное ускорение гетерогенной реакции окисления одного из вредных компонентов отходящих газов теплоэнергетики, двигателей внутреннего сгорания, металлургии и других производств. Процесс является довольно сложным, т.к. включает стадии

подвода реагирующих веществ к поверхности катализатора, сорбции компонентов, собственно химического превращения десорбции и отвода продуктов, суммарно его отражает реакция:



Данная реакция, сопровождающаяся выделением тепла, термодинамически выгодна при невысоких температурах, однако скорость ее в отсутствие катализаторов при этом очень низка. Каталитический нагреваемый реактор моделирует процесс очистки газовых выбросов от этого компонента, установка позволяет проводить сравнение эффективности различных катализаторов, оценивать удельную нагрузку на катализатор и другие параметры.

Ход работы:

Заполните газометр водой из водопровода. Проградуируйте промывную склянку при помощи воды и мерного цилиндра и нанесите метки стеклографом таким образом, чтобы объем газа над водой в склянке, закрытой пробкой со шлифом составлял соответственно 150 и 200 мл. Введите в склянку заполненную водой методом вытеснения 150 мл газовой смеси из баллона, используя редуктор. Вытесните газовую смесь CO и кислорода водой из склянки в газометр через нижний кран при открытом кране воронки газометра. Перекройте соответствующие краны. Наберите в склянку 200 мл атмосферного воздуха и аналогичным образом перенесите его в газометр. После этого через нижний кран пустите небольшой поток азота, используя редуктор баллона. Кран воронки газометра должен быть открыт, необходимо следить, чтобы воронка не переполнилась вытесняемой водой, вовремя сливая ее, предварительно перекрыв кран и поток азота. Измерьте штангенциркулем размеры полученного образца катализатора и рассчитайте его объем в мл. В трубчатый реактор поместите катализатор, уплотнив его каолиновым фетром. Реактор поместите в печь, так, чтобы катализатор находился в средней части, поместите в выходное отверстие трубки термопару как можно ближе к катализатору. Соедините вход в реактор с выходом газового потока из устройства его стабилизации, подключенного к верхнему крану газометра. Устройство стабилизации потока калибруется по воде при помощи мерного цилиндра и секундомера (в мл/сек). Установка готова к измерениям.

Пустите газовый поток через катализатор. Проверьте герметичность соединений. Произведите отбор пробы газа на выходе из реактора аспиратором и определите фактическую концентрацию угарного газа, для чего прокачайте его через индикаторную трубку и считайте с нее показания, запишите их. Перекройте поток газа. Установите температуру в печи 600-650⁰С, пустите газ снова. Через 2-3 минуты отметьте и запишите температуру на катализаторе, при использовании милливольтметра переведите показания прибора из милливольт в градусы Цельсия с учетом

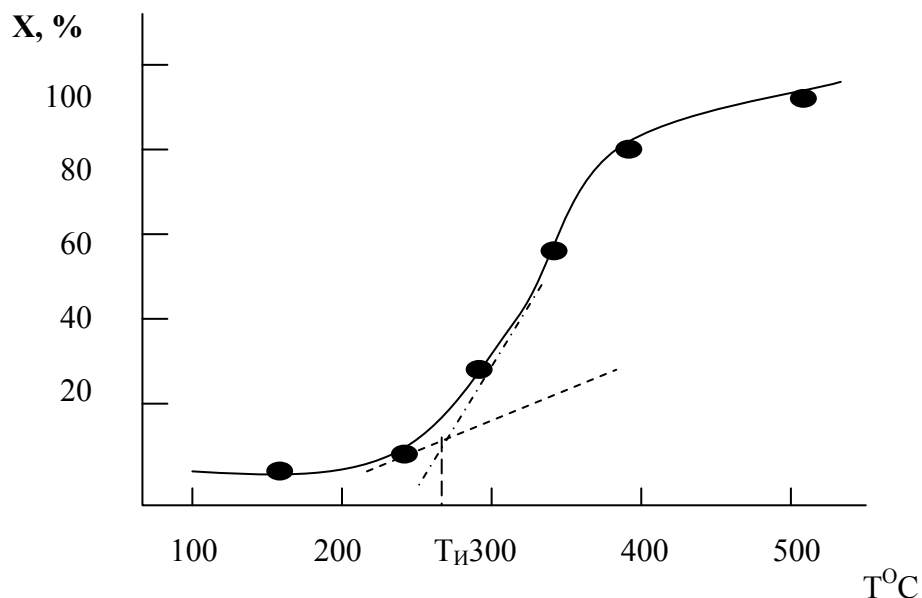
температуры окружающей среды, прибавив ее к полученному значению. Проведите замер концентрации СО (например, в мг/м³). Если используется газоанализатор, предварительно включите его в сеть, введите в меню на дисплее режим работы, например “природный газ”, а затем - режим автоматической калибровки. Зонд прибора остается при этом на воздухе. Затем введите зонд в реактор в непосредственной близости от катализатора, прибор автоматически произведет отбор пробы и покажет содержание СО, СО₂ и температуру. Записывать или выводить показания на печать нужно после их стабилизации. После этого снижайте ступенчато температуру на катализаторе и производите замеры концентрации СО через каждые 20-100 градусов (указывает преподаватель), поток газа при этом можно не перекрывать. Измерения проводят до достижения исходного (при комнатной температуре) содержания СО в пробах. При необходимости может быть проведена перезаправка газометра рабочей смесью, как описано выше, при этом катализатор можно оставить при температуре последнего замера концентрации СО. В этом случае исходная концентрация угарного газа контролируется еще раз после охлаждения реактора.

Проведите расчет степени конверсии СО (х в процентах) при каждой температуре по формуле:

$$x = \frac{100 \cdot (C_0 - C_T)}{C_0},$$

где C_T и C_0 – концентрации СО при температуре измерения и исходное содержание.

Постройте температурную кривую степени конверсии (см. рис.), определите температуру начала интенсивной реакции окисления $T_{и}$ (температуру зажигания), которая служит параметром, позволяющим сравнить между собой разные катализаторы. Рассчитайте удельную нагрузку на катализатор в проведенном эксперименте в обратных часах или секундах (час⁻¹), для чего разделите объем рабочей смеси в мл (при нормальных условиях), проходящей через реактор за 1 час или секунду, на эффективный объем катализатора. Уменьшая объем катализатора и увеличивая скорость подачи газа, можно достичь проскока СО при конкретной температуре и определить таким образом предельную нагрузку и минимально необходимое время контакта (в сек). Последнее вычисляется как величина обратная удельной нагрузке.



Меры предосторожности: работа проводится при включенной вытяжной вентиляции для удаления небольших количеств не прореагировавшего угарного газа. Запрещается изменять дозировку рабочей смеси во избежание образования взрывоопасных смесей.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ М. Наука, 1986.-304 с.
2. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики Новосибирск, Наука, 1987.-536с.
3. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода Киев, «Наукова думка», 1977.-360 с.
4. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наукова Думка, 1978. 375с.
5. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 227с.