

**ТЕХНОЛОГИЯ  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

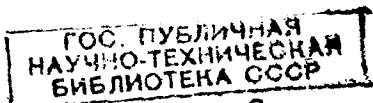
# ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

---

Под редакцией  
докт. техн. наук проф. И. П. МУХЛЕНОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»  
Ленинградское отделение  
1974



74-5748a

В1  
1976

Т 38      Технология катализаторов. Под ред. проф. Мухленова И. П. Л., «Химия», 1974.

328 стр.; 22 табл., 146 рис.; список литературы 807 ссылок.

В книге показана роль катализаторов в промышленности; приведены основные понятия о катализе и катализаторах. Подробно изложены требования к промышленным контактными массам, описаны типовые методы производства катализаторов и применяемая аппаратура.

Книга предназначена для инженерно-технических работников химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности и цветной металлургии, а также для работников, занимающихся производством контактных масс, исследованием и разработкой новых катализаторов, проектированием катализаторных цехов и установок. Она может служить также пособием для преподавателей и студентов химико-технологических вузов.

Г  $\frac{31401-059}{050(01)-74}$  59-74

*Иван Петрович Мухленов,  
Елена Исааковна Добкина,  
Валентина Ивановна Дерюжкина,  
Валерий Евгеньевич Сороко*

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. Основной целью каталитического риформинга, ароматизации, изомеризации и других процессов является получение высококачественных продуктов. Громадное значение приобретают катализаторы в решении проблемы очистки отходящих газов от вредных примесей, загрязняющих атмосферу.

Производство катализаторов быстро развивается. В настоящее время наша промышленность использует свыше ста видов твердых катализаторов. Разрабатываются сотни новых и усовершенствованных катализаторов. Синтезу и изучению свойств катализаторов ежегодно посвящаются многочисленные статьи в советских и зарубежных журналах. Особенно много публикаций относится к применению катализаторов. По вопросам изучения каталитических процессов и реакторов в мировой научно-технической литературе опубликовано за последние годы множество статей и монографий. 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, постарались впервые в Советском Союзе обобщить литературный и собственный исследовательский материал по технологии катализато-



ров. При систематизации материала и изложения его в монографии авторы встретили много трудностей, которые не удалось полностью преодолеть.

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

Авторы будут благодарны за все предложения и замечания читателей книги.

*Авторы*

**РОЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ  
В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
И НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ**

---

**ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ КАТАЛИЗА**

Катализаторы играют исключительно важную роль в живой природе. Г. К. 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. В состав многих катализаторов, стимулирующих природные процессы, входят металлы. Наиболее важными биологическими катализаторами для живых организмов являются ферменты (энзимы) [2], которые с древних времен незаметно используются людьми при приготовлении вина и образовании уксуса из спиртовых жидкостей.

Человечество может многому поучиться у живой природы в области катализа. Так, например, 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  $> 400^{\circ}\text{C}$ . 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 Г. М. Шваб [3] считает образование этилового эфира из спирта с помощью серной кислоты, открытое в VIII в. Поиски «философского камня» во времена алхимического средневековья приравнены к поискам катализатора [3].

В конце 18 в. было открыто каталитическое действие кислот при осахаривании крахмала и впервые применены твердые катализаторы [3]: глины при дегидратации спиртов, металлы в процессах дегидрирования. Однако понятие о катализе возникло позднее. Лишь в 1834 г. Е. Митчерлих [4] ввел понятие «контактные реакции», а в 1835 г. Д. Берцелиус [5] предложил термин «катализ».

Из распространенных ныне в промышленной практике твердых катализаторов первой, по-видимому, была открыта и получила широкое применение металлическая платина [6]. В первой

четверти прошлого века открыто ускоряющее действие платины в реакциях разложения перекиси водорода [6, 7], окисления водорода, окиси углерода и углеводородов [5—8], окисления спирта в уксусную кислоту [6, 9, 10]. В 1831 г. Филлип запатентовал применение платины для окисления сернистого ангидрида [11]. 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 19 столетия [12, 13]. Только после этого были разработаны способы очистки газов от контактных ядов и возник первый крупномасштабный промышленный каталитический процесс — контактное окисление сернистого ангидрида [14, 15]. Разработка контактного способа производства серной кислоты проводилась одновременно в России на Тентелевском химическом заводе (ныне завод «Красный химик») и в Германии. Первый контактный аппарат с платиновым катализатором для переработки газов колчеданных печей был введен в эксплуатацию на Тентелевском заводе в 1897 г. [12, 15, 16], но окончательно разработан и запатентован способ был лишь в 1902 г., т. е. позже, чем в Германии (1898 г.).

Ныне открыты тысячи катализаторов [17], несколько сот из них находят практическое применение. Важнейшие крупномасштабные химические производства базируются на применении катализаторов в наиболее ответственных процессах [18].

## ЗНАЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

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

Самыми крупнотоннажными катализаторами являются алюмосиликаты. Аморфные алюмосиликаты [19—21], а в последние годы и кристаллические алюмосиликаты (цеолиты) [22—24] широко применяют в каталитической переработке нефтепродуктов как в качестве собственно катализаторов (крекинг), так и в виде прочных пористых носителей для металлов и окислов 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 [25]. 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 авиатранспорта огромна. При этом моторные топлива, отогнанные непосредственно из нефти, обычно получаются низкого качества. Применение же

## Важнейшие каталитические реакции и катализаторы [1, 18]

Схема реакции	Целевой продукт	Важнейшие твердые катализаторы
Окислительно-восстановительные (гомолитические) реакции		
1. Окисление		
$\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_3$	Серная кислота	Pt, $\text{V}_2\text{O}_5$ с сульфатами щелочных металлов, $\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{CO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2$	(Очистка газов и воздуха от CO)	Гопкалит — смесь окислов Mn, Cu, Co, Ag; Pt; Pd
$\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$ и другие углеводороды $\xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$	(Очистка газов и воздуха)	Pt, Pd, CoO, CuO, $\text{V}_2\text{O}_5$ , NiO
$\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}$	Азотная кислота	Pt в сплаве с Pd, Rh; $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{HCl} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	Хлор	$\text{CuCl}_2$ ; $\text{CrCl}_3$
$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO}$	Формальдегид	Ag; Cu; молибдат железа
$\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{HCHO}$	»	Алюмосиликаты модифицированные окисью магния; окислы олова
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	Окись этилена	Ag
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CHO}$	Ацетальдегид	Соли Pd, $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{COOH}$	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	$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4$
$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$	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	$\text{V}_2\text{O}_5$ ; $\text{WO}_2 + \text{MoO}_2$ ; $\text{CuSO}_4$ (жидк.)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	Акролеин	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; окислы олова и сурьмы
$m\text{CH}_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow m'\text{CO} + n'\text{H}_2$	Синтез-газ	Ni
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Водород	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ; $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ ; $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$
2. Гидрирование		
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Аммиак	Fe с промоторами ( $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , CaO и др.)
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Метанол	$\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 (+\text{CuO} + \text{K}_2\text{O})$
$m\text{CO} + n\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	Высшие спирты	Fe, карбид Fe с промоторами

Схема реакции	Целевой продукт	Важнейшие твердые катализаторы
$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow n\text{H}_2\text{O} + \text{C}_n\text{H}_{2n}$ $2n\text{CO} + n\text{H}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n}$ $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Углеводороды для получения синтина (синтетического бензина), синтола и мощных средств	Co+ThO <sub>2</sub> +MgO; Fe+Cu с промоторами; Fe; Ni; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO
$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2\text{OCOR} & & \text{CH}_2\text{OCOR}_1 \\   & &   \\ \text{CHOCOR} + 3\text{H}_2 \rightarrow & & \text{CHOCOR}_1 \\   & &   \\ \text{CH}_2\text{OCOR} & & \text{CH}_2\text{OCOR}_1 \end{array}$ <p>(радикалы: R — непредельный типа C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>, R<sub>1</sub> — предельный типа C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>)</p>	Твердые жиры	Ni, Ni—Al
Каменный уголь (~4% H <sub>2</sub> ) → жидкие углеводороды (12—17% H <sub>2</sub> )	Моторные топлива	Fe, сульфиды и окислы Mo и W
CO $\xrightarrow{\text{H}_2}$ CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	(Очистка газов)	Ni+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{H}_2}$ CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	(Очистка газов от непредельных углеводородов)	Pt, Ni
Cl <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +1,5O <sub>2</sub> → 2HCl+CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	(Очистка газов от хлора)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	(Очистка газов от окислов азота)	Pd
RS $\xrightarrow{\text{H}_2}$ RH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	(Очистка нефтепродуктов от сернистых соединений)	Окислы и сульфиды Co и Mo
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> $\xrightarrow{\text{H}_2}$ C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	(Гидрирование ароматических углеводородов)	Ni, Co, Pb, Pt
Пары C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{H}_2}$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Анилин	Ni
3. Дегидрирование		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> → H <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> → H <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Бутадиен	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; фосфат Ni +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> → H <sub>2</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Стирол	Соединения Fe, Cr, K, Mg, Ca, Cu
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> → 4H <sub>2</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Бензол	Pt, Ni

## Кислотно-основные (гетеролитические) реакции

1. Гидратация		
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Этиловый спирт	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> на носителях, кремневольфрамовая кислота
CH≡CH+H <sub>2</sub> O → CH <sub>3</sub> CHO	Ацетальдегид	HgSO <sub>4</sub> (суспензия в жидкости), фосфаты Ca и Cd (синтез в газовой фазе)

Схема реакции	Целевой продукт	Важнейшие твердые катализаторы
$2\text{CH}\equiv\text{CH}+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow$ $\rightarrow\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3+\text{CO}_2+2\text{H}_2$ 2. Дегидратация спиртов $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	Ацетон  Диэтиловый эфир	ZnO на угле (синтез в газовой фазе)  Алюмосиликат; $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ThO <sub>2</sub>
3. Гидролиз $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{HCl}+\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 4. Полимеризация $n\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow[\text{C}_2\text{H}_4]_n$	Фенол  Полиэтилен	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ; $\text{H}_3\text{PO}_4$ на носителе  $\text{TiCl}_4+\text{AlR}_3$ (реакция Циглера — Натта)
$n\text{C}_4\text{H}_6\rightarrow[\text{C}_4\text{H}_6]_n$	Бутадиеновый каучук	$\text{Na}$ ; $\text{TiCl}_4+\text{AlR}_3$ (реакция Циглера — Натта)
$\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_3\rightarrow[\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_3]_n$	Изопреновый каучук	$\text{TiCl}_4+\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (реакция Циглера — Натта)
$n\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}\rightarrow[\text{C}_4\text{H}_8]_n$	Полиизобутилен	$\text{AlCl}_3$ ; $\text{BF}_3$
5. Крекинг углеводородов Углеводороды $\text{C}_{20}-\text{C}_{15}\rightarrow$ углеводороды $\text{C}_6-\text{C}_{12}$	Моторные топлива	Аморфные и кристаллические алюмосиликаты
6. Изомеризация Бутан $\rightarrow$ изобутан	Изобутан	Алюмосиликаты; $\text{AlCl}_3$ ; фосфаты
7. Алкилирование углеводородов $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_6+\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3\rightarrow\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Кумол для производства фенола	$\text{H}_3\text{PO}_4$ на носителе

Сложные процессы на полифункциональных катализаторах

1. Риформинг	Высокооктановый бензин, ароматические углеводороды	Pt на фторированной $\text{Al}_2\text{O}_3$ , окись молибдена на $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$ на $\text{Al}_2\text{O}_3$
2. Гидрокрекинг	Дизельное топливо и бензин	Pt; Ni на цеолите; кобальт-молибденовый катализатор на $\text{Al}_2\text{O}_3$
3. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\rightarrow$ $\rightarrow\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2+$ $+\text{H}_2+2\text{H}_2\text{O}$	Бутадиен	Смесь $\text{ZnO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ и других окислов

каталитического крекинга и риформинга в сочетании с другими современными методами переработки позволяет повысить выход высокоактивных бензинов до 75% от веса нефти. Моторные топлива получают также при каталитическом гидрировании каменного угля с применением металлических катализаторов [26].

Дальнейшая каталитическая переработка углеводородов на металлических и окисных катализаторах позволяет получать

полупродукты, необходимые в производстве предметов народного потребления [1, 18, 19, 27—36]. Большая часть мономеров и полученных из них полимеров является продуктами каталитических процессов переработки углеводов и их производных, полученных из нефти, угля, сланца, природного газа. 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 [28—36]. 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. На их основе производят десятки миллионов тонн минеральных удобрений, без которых невозможно повышение или даже сохранение урожайности полей. Сотни производств химической, нефтехимической, пищевой, легкой и других отраслей промышленности используют серную, азотную кислоты, аммиак и их производные. Применяют указанные соединения также в металлургической и металлообрабатывающей промышленности.

Между тем крупномасштабное производство серной кислоты [14, 37], аммиака [38, 39] и азотной кислоты из аммиака [38, 40] стало возможным только благодаря открытию соответствующих катализаторов (см. табл. 1) и разработке способов их применения.

Реакции окисления сернистого ангидрида и аммиака, синтеза аммиака из азота и водорода не могут идти с необходимой для производства скоростью без применения катализаторов. Таким образом, *катализаторы*, ускоряя соответствующие реакции в миллионы раз, *обеспечивают возможность промышленного производства* аммиака, азотной и серной кислот.

Для синтеза аммиака и процессов гидрирования органических соединений необходим *водород*, значительную часть которого производят конверсией природного газа (в основном метана) с водяным паром [38, 39]. Первую стадию этого процесса осуществляют на никелевом катализаторе с получением синтез-газа, содержащего водород и окись углерода. Вторую стадию — конверсию окиси углерода с водяным паром — проводят на окислах железа и хрома. Ныне открыты катализаторы, содержащие окислы меди и медные шпинели, которые много активнее железохромовых и позволят полнее использовать СО в конверсии с водяным паром.

*Синтез-газ* ( $m\text{CO} + n\text{H}_2$ ), получаемый при конверсии метана с водяным паром [38], служит сырьем для производства многих ценных продуктов: метанола на цинк-хроммедных катализаторах [33, 38], углеводов для получения синтетического бензина, синтола и моющих средств с применением железных, кобальтовых, никелевых и других сложных катализаторов [17, 18, 19, 21, 26, 41], высших спиртов на промотированных железных катализаторах

[33, 38, 42]. Применяя разные катализаторы и варьируя параметры технологического режима, из одного и того же сырья получают разнообразные продукты с различными свойствами.

*Яркими примерами избирательного действия катализаторов являются процессы окисления этилена и гидратации ацетиленов.* При окислении этилена на серебряном катализаторе получают окись этилена, а продуктом окисления этилена на палладиевом катализаторе является ацетальдегид [33, 43]. Ацетальдегид получают также гидратацией ацетиленов с применением  $\text{HgSO}_4$  в качестве катализатора [33], но, применяя дегидрирующий катализатор  $\text{ZnO}$  на углеродистом носителе [44] и меняя параметры режима гидратации, производят из ацетиленов ацетон (см. табл. 1).

Большие перспективы открывает применение многокомпонентных полифункциональных катализаторов, дающих возможность одновременно ускорить несколько необходимых в данном процессе реакций [1]. Первым крупномасштабным процессом такого рода было получение бутадиена одновременным дегидрированием и дегидратацией этилового спирта (см. табл. 1). Открытие и разработка этого процесса профессором Лебедевым с сотрудниками [45] было триумфом советской науки и техники. В 1930 г. был построен опытный завод производства синтетического каучука из спирта в Ленинграде, а с 1932 г. началось крупномасштабное промышленное производство синтетического каучука в Советском Союзе. Аналогичное производство было освоено в Германии в 1936 г., а в США лишь в 1942 г.

Другой сложный каталитический процесс — риформинг широко применяют в промышленности с пятидесятых годов. Однако основные реакции, происходящие при риформинге, были открыты советскими учеными Молдавским и Камушер [46], Казанским и Плате [47] еще в 1936 г.

Процессы полимеризации [48] происходят в основном при действии катализаторов или инициаторов. Разработанные в последние годы 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. Автопокрышки, изготовленные из такого каучука, могут служить в 2,5 раза дольше, чем из каучука, полученного старым способом [1].

Растет применение катализаторов для очистки технологических и отходящих газов [18, 33, 38, 27, 49, 50]. При этом (см. табл. 1) вредные компоненты превращаются в вещества или безвредные или же легко выделяемые из газовой смеси. Особенно широко применяют каталитическую очистку отходящих газов и воздуха от органических примесей путем их сжигания на палладиевых, платиновых и иных катализаторах с получением  $\text{CO}_2$  и водяных паров.



Приведенные выше примеры составляют лишь небольшую часть применяемых в промышленности каталитических реакций. В последние же 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 лишь незначительную часть такого производства.

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

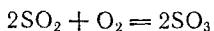
1. Первичная переработка сырья с получением основных реагентов для каталитического процесса;
2. Очистка реакционной смеси от примесей, засоряющих (пыль) или отравляющих (яды) катализатор;
3. Нагнетание газов или транспортировка жидких реагентов в реактор;
4. Подогрев реагентов до температуры катализа;
5. Катализ, обычно сопровождаемый отводом или подводом тепла;
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 мест.

Для того чтобы составить более конкретное представление, рассмотрим последовательно каждую операцию для двух крупномасштабных, но весьма разнохарактерных каталитических производств: контактного производства серной кислоты [37] и каталитического крекинга тяжелых фракций нефти [20, 21, 30].

**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%  $\text{SO}_2$ , 8—11%  $\text{O}_2$ , азот и незначительные по объему примеси огарковой пыли, водяных паров, серного ангидрида, окиси мышьяка, селена и, возможно, фтористого водорода. Тепло реакции используют в котлах-утилизаторах для получения водяного пара, стоимость которого с избытком компенсирует себестоимость обжига.

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



т. е. имеется избыток кислорода для полного окисления  $\text{SO}_2$ , 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 г) — включает ряд разнохарактерных процессов и аппаратов, общие габариты которых достигают 40% всего оборудования цеха и требуют значительного обслуживающего персонала и больших энергетических затрат. Прежде всего реакционные газы освобождают от пыли в циклонах, электрофильтрах и полых промывных башнях. Но и после этого необходима тонкая очистка от контактных ядов.

Ранее для окисления сернистого ангидрида применяли весьма активный платиновый катализатор. Однако без очистки газа от окиси мышьяка он терял активность через несколько минут работы. Поэтому требовалась количественная очистка газа от окиси мышьяка, которую трудно было обеспечить. Используемый ныне ванадиевый катализатор (см. стр. 116) при низких температурах (400—450 °С) в сотни раз менее активен, чем платиновый, но отравляемость его мышьяком в несколько тысяч раз ниже, чем платинового. Именно это и явилось одной из основных причин перехода от платинового катализатора к ванадиевому, хотя такой переход вызвал значительное усложнение аппаратуры и условий в отделении катализа. Таким образом, *при разработке новых катализаторов в ряде случаев необходимо учитывать прежде всего устойчивость катализатора в условиях его работы, а требование к его активности оставлять на втором плане.*

Ныне тонкая очистка газа для ванадиевых катализаторов заключается в охлаждении и промывке газа в башнях с насадкой (при этом поглощается часть ядовитых примесей), улавливании образовавшегося мышьяково-кислотного тумана в электрофильтрах и сушке газа серной кислотой в башнях с насадкой.

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 (увеличение свободного объема слоя катализатора). Для этого формируют катализатор 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, и слой меньше забивается пылью, что наблюдается даже при тщательной очистке вследствие коррозии и эрозии газопроводов.

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. В большинстве случаев приходится применять крупные гранулы для снижения гидравлического сопротивления, хотя и в ущерб производительности катализатора.

Четвертую операцию — подогрев газа до температуры зажигания катализатора — производят в теплообменниках за счет тепла реакции окисления  $\text{SO}_2$ , выделяющегося при катализе. При этом более или менее достигается необходимое понижение температуры реагентов по мере протекания обратимой экзотермической реакции окисления  $\text{SO}_2$ . Однако заметим, что для очистки от контактных ядов (2 операция) газ охлаждали до низкой температуры ( $30\text{--}40^\circ\text{C}$ ), а теперь его вновь нагревают до  $400\text{--}450^\circ\text{C}$  для катализа. Мы видим противоречие, которое можно было бы частично устранить введением сухой очистки газа, которую ныне испытывают на заводах [37, 51] или синтезом высокоактивных низкотемпературных катализаторов. Тогда тепло реакции окисления  $\text{SO}_2$  можно было бы использовать в теплотехнических целях.

*Разработка низкотемпературных катализаторов, пожалуй, самая эффективная и насущная задача для большинства каталитических производств.*

Катализ осуществляется ныне, в основном, в полочных аппаратах с пятью фильтрующими слоями катализатора и промежуточными теплообменниками [18, 37]. Осваиваются аппараты кипящего слоя [30, 52], для которых необходим прочный износостойчивый мелкосферический ванадиевый катализатор (см. стр. 141). По объему контактные аппараты не превышают 10% от общего оборудования цеха. Они не требуют сложного обслуживания и могли бы длительное время работать без наблюдения человека, 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  $\text{SO}_2$  в контактных аппаратах абсорбция сильно осложняется, так как после поглощения  $\text{SO}_3$  приходится очищать отходящие газы от оставшегося  $\text{SO}_2$ .

Как видно из приведенного выше описания, работа и режим всех стадий сложного производства определяются в основ-

ном качеством, работоспособностью и устойчивостью катализатора.

**Каталитический крекинг тяжелых фракций нефти** — производство, основной процесс которого происходит на катализаторе с быстро понижающейся активностью.

Первичная переработка нефти включает процессы ее очистки от солей и воды, испарения основных фракций в трубчатых печах и разделения на фракции в ректификационных колоннах. Наиболее часто крекингу подвергают фракции нефти, конденсирующиеся при 300—500 °С. Широко применяемый в крекинге алюмосиликатный катализатор (см. стр. 105) отравляется примесями, которые могут находиться в крекируемом нефтепродукте [19, 20, 21]. 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. Нарушается работа катализатора при значительном содержании водяных паров. Для крекинга применяют дистиллаты нефти, не содержащей значительных количеств катализаторных ядов, или же подвергают нефть (или крекируемый дистиллат) очистке от сернистых соединений гидрованием.

Нефтепродукт подают в установку крекинга насосами под давлением в несколько кгс/см<sup>2</sup>. Транспортировка паров углеводородов после крекинга облегчается вследствие конденсации продуктов крекинга в ректификационных колоннах и холодильниках. Нефтепродукты (сырье крекинга) нагревается сначала в теплообменниках за счет тепла 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. 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 [19, 20, 25, 30] или же с движущимся катализатором [19, 21], которые обеспечивают непрерывный отвод катализатора на регенерацию и поступление регенерированного катализатора. Регенерацию производят в аппарате с кипящим или движущимся слоем катализатора, при этом тепло сгорания кокса используется для двух целей. Во-первых, катализатор нагревается до 600 °С и, поступаая

в реактор крекинга, является одновременно и теплоносителем для компенсации эндотермического эффекта крекинга. Во-вторых, топочные газы из регенераторов используются в котлах для получения пара. Транспортировка катализатора между реактором и регенератором осуществляется частично самотеком, а также пневматически по трубам.

Естественно, что в условиях крекинга важнейшим свойством катализатора является его прочность на истирание и устойчивость при довольно резких колебаниях температуры. Истираемость сильно зависит от формы и шероховатости зерен. Наименьшей истираемостью обладают сфероидальные гладкие зерна незначительной плотности (например, синтетический алюмосиликатный катализатор крекинга) (см. гл. IV).

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

Роль катализа в технологической схеме производства, конечно, не исчерпывается приведенной выше типичной схемой (см. стр. 12). Некоторые производства включают ряд последовательных каталитических процессов. Примером может служить получение водорода из метана, включающее две или три стадии каталитической конверсии основного реагента, а также очистку газов от вредных примесей путем каталитического превращения их в вещества, неактивные или легко выделяемые из реакционной смеси. 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, Изд. СО «Наука», Новосибирск, 1971.
2. Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, Изд. «Мир», 1966.
3. Шваб Г. М., Катализ с точки зрения химической кинетики, Госхимиздат, 1934.
4. Mitscherlich E., Pogg., Ann., 31, 273 (1834).
5. J. Berzelius, Jahrestbericht, 15, 237 (1836); Ann. chim. phys., III, 61, 146 (1836).
6. Ридил Е. К., Тейлор Х. С., Катализ в теории и практике, Госхимиздат, 1933.
7. Thenard L., Ann. chim. Phys., 29, 314 (1818).
8. Döbereiner I. W., Schweiggers J., 34, 91 (1822).
9. Davy E., Phil. Trans., 97, 45 (1817).
10. Davy H., ibid., 100, 108 (1820).
11. Англ. пат. 6069, 1831.
12. Лукьянов П. М., Производство серной кислоты методом контактного окисления, Гостехиздат, 1922.
13. Knitsch A., Berichte, 34, 4069 (1901).
14. Боресков Г. К., Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954.

15. Лукьянов П. М., История химических промыслов и химической промышленности в России, т. II, Изд. АН СССР, 1949.
16. Лукьянов П. М., Краткая история химической промышленности СССР, Изд. АН СССР, 1959.
17. Каталитические свойства веществ, Справочник, под ред. В. А. Ройтера, Изд. «Наукова Думка», Киев, 1968.
18. Мухленов И. П., Кузнецов Д. А., Авербух А. Я., Тумаркина Е. С., Фурмер И. Э., Общая химическая технология, Изд. «Высшая школа», 1970.
19. Иоффе И. И., Письмен Л. М., Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», 1965.
20. Алиев В. С., Индюков Н. М., Ефимова С. А., Гончарова М. А., Сидорчук И. И., Каталитический крекинг в кипящем слое, Изд. АН АзССР, Баку, 1962.
21. Смидович Е. В., Технология переработки нефти и газа, Изд. «Химия», 1966.
22. Сб. «Синтетические цеолиты», Изд. АН СССР, 1962.
23. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», Изд. «Наука», 1965.
24. Мирский Я. В., Труды Гроз. НИИ, вып. 23, Изд. «Химия», 1967.
25. Houdry E., Actes du 2 Congres international de Catalyse, Paris, 1960.
26. Рапопорт И. Б., Искусственное жидкое топливо, Гостоптехиздат, 1955.
27. Марголис Л. Я., Гетерогенное каталитическое окисление углеводов, Изд. «Химия», 1967.
28. Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н., Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке, Изд. «Химия», 1971.
29. Жермен Дж., Каталитические превращения углеводов, Изд. «Мир», 1972.
30. Мухленов И. П., Анохин В. Н., Проскуряков В. А., Померанцев В. М., Бартов А. Т., Сороко В. Е., Катализ в кипящем слое, Изд. «Химия», 1971.
31. Тюряев И. Я., Физико-химические и технологические основы получения дивинила из бутана и бутилена, Изд. «Химия», 1966.
32. Ситтиг М., Процессы окисления углеводородного сырья, Изд. «Химия», 1970.
33. Лебедев Н. И., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Изд. «Химия», 1971.
34. Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, Изд. «Химия», 1971.
35. Ридил Э., Развитие представлений в области катализа, Изд. «Мир», 1971.
36. Белов П. С., Основы технологии нефтехимического синтеза, Изд. «Химия», 1965.
37. Амелин А. Г., Технология серной кислоты, Изд. «Химия», 1971.
38. Атрощенко В. И., Алексеев А. М., Засорин А. П., Кириллов И. П., Конвисар В. И., Ястребеницкий А. Р., Курс технологии связанного азота, Изд. «Химия», 1968.
39. Ганз С. Н., Теоретические основы и технология синтеза аммиака, Изд. «Высша школа», Киев, 1969.
40. Атрощенко В. И., Каргин С. И., Технология азотной кислоты, Изд. «Химия», 1970.
41. Ашмор П. А., Катализ и ингибирование химических реакций, Изд. «Мир», 1966.
42. Локтев С. М., Клименко В. Л., Камзолкин В. В. и др., Высшие жирные спирты, Изд. «Химия», 1970.
43. Юкельсон И. И., Технология основного органического синтеза, Изд. «Химия», 1968.
44. Михаил Р., Кырлогану К., Реакторы в химической промышленности, под ред. Романкова П. Г., Смирнова Н. Н., Изд. «Химия», 1968.
45. Лебедев С. В., Жизнь и труды, Химгеорет, 1938.
46. Молдавский Б. Л., Комушер Г. Д., ДАН СССР, 18, 343, (1936).

47. Казанский Б. А., Платэ А. Ф., *Berichte*, **69**, 1892 (1936); *ЖОХ*, **7**, 326 (1937).
48. Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, Изд. «Химия», 1966.
49. Семенова Т. А., Лейтес Л. И. и др., Очистка технологических газов, Изд. «Химия», 1969.
50. Краткая химическая энциклопедия, т. 2, Изд. «Советская энциклопедия», 1963.
51. Амелин А. Г. и др., *Хим. пром.*, № 12, 912 (1969).
52. Мухленов И. П. и др., Там же, № 8, 457 (1955); № 7, 517 (1967); *ЖПХ*, **40**, № 11, 2431 (1967); *Chem. Eng.*, **9**, 37 (1969).

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.

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

Катализ называют *положительным*, если скорость реакции увеличивается. *Отрицательный катализ* означает уменьшение скорости химического превращения вследствие действия катализатора; он 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. Свободная энергия катализатора до акта катализа и после него неизменна. Поэтому в обратимых реакциях катализатор ускоряет достижение равновесия, но не смещает его [1].

Константа равновесия  $K$  любой химической реакции определяется изменением свободной энергии  $\Delta F$  при данной абсолютной температуре  $T$

$$\ln K = \frac{\Delta F}{RT} \quad (\text{II. 1})$$



где газовая постоянная

$$R = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{C}) = 8,315 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{C}).$$

Кроме того

$$\Delta F = T \Delta S - \Delta H \quad (\text{II. 2})$$

где  $\Delta S$  — изменение энтропии системы,  $\text{кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{C})$ ;  $\Delta H$  — изменение энтальпии, т. е. тепловой эффект реакции, обычно обозначаемый в технологии  $q_p$ ,  $\text{кал}/\text{моль}$ .

*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 изменением температуры, давления, концентрации реагентов, применением перемешивания реагирующих масс и катализаторов.

Скорость процесса  $u$  можно выражать изменением количества продукта  $G$ , концентрации его  $C_{\text{п}}$  и степени превращения основного исходного вещества  $x$  во времени  $\tau$ . Соответственно уравнение скорости процесса в проточных реакторах при режимах, близких к идеальному вытеснению, [2, 3] будет

$$\frac{dC_{\text{п}}}{d\tau} = \frac{1}{v} \cdot \frac{dG}{d\tau} = k \Delta C \quad (\text{II. 3})$$

или

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

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

Повышением концентрации реагентов  $C$  и давления  $P$  увеличивают  $\Delta C$  и получают оптимальные значения  $C$  и  $P$ . Перемешивание приводит к увеличению  $k$  только в тех случаях, в которых медленно происходит диффузия 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 приводит к уменьшению  $\Delta C$  в обратимых экзотермических процессах. Таким образом, интенсифицирующее действие всех параметров технологического режима ограничено за исключением действия катализаторов.

Катализаторы могут неограниченно повышать  $k$ , не влияя на  $\Delta C$  [см. уравнения (II. 3) или (II. 3a)]. Применение катализаторов наиболее эффективный прием интенсификации химических процессов, способный ускорять реакцию в миллионы раз. Однако в отличие от действия температуры, катализаторы не влияют на

скорость диффузии. Поэтому, во многих случаях, при значительном повышении скорости реакции суммарная (общая) скорость снижается 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 с участием катализатора или вследствие осуществления реакции по цепному механизму при инициирующем действии катализатора [1]. Однако в некоторых типах каталитических реакций одновременно с понижением  $E$  происходит уменьшение предэкспоненциального члена  $k_0$  в уравнении Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (\text{II. 4})$$

вследствие чего повышение константы и соответственно скорости реакции с применением 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  $\tau_a$  и концентрации молекул. Было вычислено, что  $\tau_a = 10^{-7} - 10^{-9}$  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—10], совпадают с экспериментальными данными лишь для быстрых реакций в узком температурном интервале. В случае медленно текущих реакций получаются большие расхождения, потому в уравнение Аррениуса введена дополнительная величина  $p$  — пространственный фактор (фактор вероятности), показывающая отклонение значения  $k$  действительной реакции от идеальной:

$$k = p Z e^{-E/RT} \quad (\text{II. 4a})$$

Здесь  $Z$  — число сталкивающихся молекул, равное

$$Z = \sigma_A \sigma_B \sqrt{8\pi k_B T \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (\text{II. 5})$$

где  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$  — 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,  $< 170\,000$  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  $> 200$  и даже  $> 300$  кДж/моль. В частности, к таким реакциям относятся окисление сернистого ангидрида и аммиака, т. е. реакции, определяющие возможность производства серной [11] и азотной [12] кислот.

Применение катализаторов дает возможность понизить  $E$  до значений  $< 170$  кДж/моль. Так, при гомогенном окислении  $\text{SO}_2$  без катализатора  $E > 280$ , на платиновом катализаторе  $< 70$  и на ванадиевом  $\sim 90$  кДж/моль  $\text{SO}_2$ . При окислении аммиака на платиновом катализаторе  $E$  составляет лишь  $34$  кДж/моль  $\text{NH}_3$ , вследствие чего общая скорость процесса определяется скоростью диффузии аммиака и кислорода к поверхности катализатора. Для ферментативных реакций, как правило,  $E = 35\text{--}50$  кДж/моль.

Одновременно со снижением энергии активации во многих случаях происходит уменьшение порядка реакции. Так, гомогенное некаталитическое окисление сернистого ангидрида 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 окисно-железном катализаторе ( $E = 120\text{--}160$  кДж/моль  $\text{SO}_2$ )  $n = 2,5$ ; на более активном ванадиевом катализаторе  $n = 1,8$ , а на самом активном платиновом катализаторе порядок реакции снижается до  $n = 1$  [13].

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 может идти через следующие элементарные стадии:



На рис. 1 показано изменение энергии реагирующей системы для указанной реакции. Если  $E$  — энергия активации некаталитической реакции,  $E_K$  — энергия активации каталитической реакции,  $e_1$  и  $e_2$  — энергии активации промежуточных стадий (а) и (б), то при  $E_K < E$  — 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  $u_K$  и без катализатора  $u$  с учетом доли объема реакционного пространства  $\Phi_K$ , занимаемого катализатором и недоступного для реагирующих веществ [1, 14]:

$$A_1 = u_K - u(1 - \Phi_K) \quad (II.6)$$

Такое выражение активности можно применять при постоянной движущей силе процесса  $\Delta C$  [см. уравнение (II.3)].

Наиболее удобно характеризовать целесообразность применения катализатора для ускорения некаталитической реакции отношением констант скоростей каталитической  $k_K$  и гомогенной некаталитической  $k$  реакций:

$$A_2 = \frac{k_K}{k} = \frac{k_{0K} e^{-E_K/RT}}{k_0 e^{-E/RT}} = \frac{k_{0K}}{k_0} e^{\Delta E/RT} \quad (II.7)$$

Для каталитических реакций, в которых предэкспоненциальный множитель  $k_0$  остается таким же, как в некаталитических реакциях ( $k_{0K} = k_0$ ):

$$\frac{k_K}{k} = e^{\Delta E/RT} \quad (II.7a)$$

Уравнения (II.7) и (II.7a) можно применять для сравнения скоростей каталитического процесса с некаталитическим при постоянстве движущей силы реакции.

В уравнениях (II.7) и (II.7a) снижение энергии активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической равно:

$$\Delta E = E - E_K \quad (II.8)$$

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, например, 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 реакций гидрирования — эти контакты обладают групповой специфичностью. Примером универсальных контактов окислительно-восстановительного действия

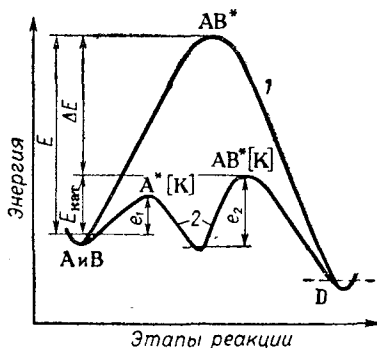
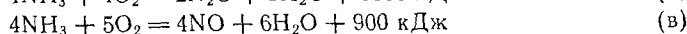
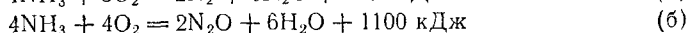
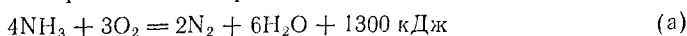


Рис. 1. Изменение энергии реагирующей системы при некаталитической (кривая 1) и каталитической (кривая 2) реакции.

может служить платина, ускоряющая разнообразные реакции, в том числе гидрирования и окисления.

**Избирательный катализ** — это катализ, при котором катализатор ускоряет только одну целевую реакцию из нескольких возможных. Из одних и тех же исходных веществ в ряде случаев можно получить различные продукты в виду протекания нескольких параллельных реакций или последовательного превращения веществ. Избирательность (селективность) некоторых катализаторов позволяет сильно ускорять только одну реакцию из ряда возможных, проводить процесс при пониженной температуре, подавляя таким образом другие реакции. Примером избирательности 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, не ускоряются, а потому подавляются. В большинстве промышленных процессов органической технологии превращения исходных веществ могут протекать по многим направлениям, причем возможны как параллельные, так и последовательные реакции [15, 16]. Катализатор должен ускорять избирательно лишь одну из них.

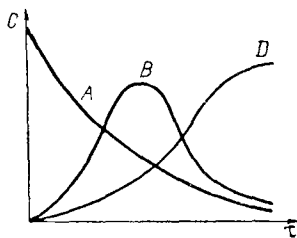


Рис. 2. Изменение концентрации  $C$  от времени  $\tau$  для исходного реагента  $A$ , промежуточного продукта  $B$  и конечного продукта  $D$  реакции  $A \rightarrow B \rightarrow D$ .

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.

Избирательность (селективность) действия катализатора  $I_k$  в отношении определенного направления превращения равна скорости образования целевого продукта, деленной на суммарную скорость превращения основного реагирующего вещества по всем направлениям [1, 17]

$$I_k = \frac{dG_n}{v_n [-dG_n]} \quad (\text{II. 9})$$

где  $\nu_{\text{п}}/\nu_{\text{и}}$  — отношение стехиометрических коэффициентов при образовании продукта из основного исходного вещества;  $G_{\text{п}}$  — количество продукта;  $G_{\text{и}}$  — количество исходного вещества.

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.

Можно пользоваться также величиной интегральной селективности, равной общему количеству определенного продукта, который практически образовался при данных условиях к теоретически возможному (при образовании только целевого продукта)

$$I_{\text{к}} = \frac{\int_0^x \left( \frac{dG_{\text{п}}}{dx} \right) dx}{\frac{\nu_{\text{п}}}{\nu_{\text{и}}} G_{\text{ип}} (x_{\text{к}} - x_{\text{и}})} \quad (\text{II. 10})$$

где  $x = (G_{\text{ип}} - G_{\text{к}})/G_{\text{ип}}$  — степень превращения исходного вещества;  $G_{\text{ип}}$  — начальное количество основного исходного вещества, моль;  $G_{\text{к}}$  — количество основного исходного вещества при степени превращения  $x$ , моль;  $G_{\text{п}}$  — количество продукта при степени превращения  $x$ , моль.

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

$$G = G_{\text{ц}} + G_{\text{поб}} \quad (\text{II. 11})$$

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

Поэтому избирательность (селективность) катализатора

$$I_{\text{к}} = \frac{G_{\text{ц}}}{G} = \frac{G_{\text{ц}}}{G_{\text{ц}} + G_{\text{поб}}} \quad (\text{II. 12})$$

По фазовому состоянию реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на *гомогенные* и *гетерогенные*. В особую группу выделяют микрогетерогенные 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 катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе — газовой или жидкой. При *гетерогенном* — реагент и катализатор, находятся в разных фазах.

Возможны, в принципе, следующие бинарные системы [2]:

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

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

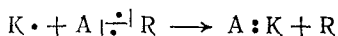
Нередко реагирующая система гетерогенного каталитического процесса складывается из трех фаз в различных сочетаниях, например, реагенты могут быть в газовой и жидкой фазе, а катализатор в твердой.

Наиболее широкое применение в промышленности нашли гетерогенные процессы на твердых катализаторах. Разновидностью гетерогенного катализа является гетерогенно-гомогенный, 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. Существенным недостатком рассмотренной классификации является отсутствие учета взаимодействия катализатора с реагирующими веществами.

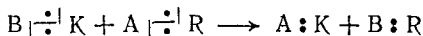
По типам реакций катализ делится на *окислительно-восстановительный* и *кислотно-основной* (см. табл. 1).

К реакциям, протекающим по окислительно-восстановительному механизму, относятся такие, как гидрирование олефинов, ароматических соединений и других соединений с кратными связями, СО и СО<sub>2</sub> до метана, дегидрирование органических соединений, синтез аммиака, синтез углеводородов и спиртов из СО и водорода, окисление углеводородов, а также сернистого ангидрида и аммиака и т. д. Все эти процессы являются гомолитическими [4], при которых промежуточное взаимодействие с катализатором включает гомолитический разрыв двухэлектронных связей в реагирующих веществах и образование связей с катализатором с использованием неспаренных электронов последнего.

Реакция идет по схеме:



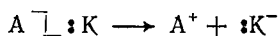
или



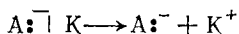
При разрыве в указанных местах у каждой из частиц, составляющих молекулу, образуется по одному неспаренному электрону. Это может приводить к образованию свободных радикалов. Типичными катализаторами окислительно-восстановительного взаимодействия являются металлы и окислы металлов переменной валентности.

*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. Это приводит к образованию ионов:

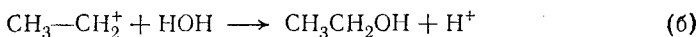
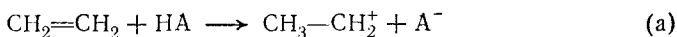


или



Гетеролитическое расщепление менее выгодно энергетически, чем гомолитическое, так как при гетеролитическом расщеплении требуется дополнительная энергия на разделение образующихся противоположно заряженных частиц. Эта энергия снижается при проведении реакции в растворе. Каталитическая активность 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 НА ( $H_3PO_4$  или  $H_2SO_4$ ):



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

По кислотно-основному механизму идут каталитические реакции гидролиза, гидратации и дегидратации, полимеризации, поликонденсации, крекинга, алкилирования, изомеризации и др. Типичные катализаторы для 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 1 и 2 групп периодической системы, обладающих основными свойствами.

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

Как окислительно-восстановительные, так 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—8].

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

### СТАДИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

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  $D_э$  складывается из коэффициентов нормальной (молекулярной) диффузии  $D$  и турбулентной (конвективной) диффузии  $D_T$  [18]. 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 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 [19]} 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 быть охарактеризована 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 [25]. Говоря

о стадии, лимитирующей процесс, мы предполагаем, что остальные стадии протекают настолько быстро, что в каждой из них практически достигается равновесие; следовательно, полное изменение свободной энергии в них должно быть близко к нулю [20, 21]. 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

$$k = f(k_1, k_2, k_{\text{поб}} \dots D_{\text{и}}, D'_{\text{и}}, D_{\text{п}}) \quad (\text{II. 13})$$

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

В кинетической области  $k$  не зависит от  $D_{\text{и}}, D'_{\text{и}}$  и  $D_{\text{п}}$ .

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

$$u = k_0 e^{-E/RT} v \Delta p P^n \beta \quad (\text{II. 14})$$

где  $v$  — реакционный объем (объем слоя катализатора);  $\Delta p$  — движущая сила процесса, выраженная парциальными давлениями реагирующих веществ;  $P$  — отношение рабочего давления к атмосферному нормальному ( $P = 1$  кгс/см<sup>2</sup>, т. е. безразмерное давление);  $\beta$  — 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. 22]. 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 [22]. 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 окисных катализаторов ( $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{SnO}_2$ ) 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  $SnO_2$  адсорбированный пропилен усиливает последующую хемосорбцию кислорода [23, 24].

В кинетической области протекают главным образом процессы на малоактивных катализаторах мелкого зрнения 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 сопровождается понижением вязкости, а известно, что вязкость уменьшается с ростом температуры. 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 катализатора, а нужно стремиться развить наружную поверхность катализатора. Так, например, при окислении аммиака на платине последнюю применяют в виде тончайших сеток (см. гл. IV, стр. 160), содержащих более тысячи переплетений платиновых проволочек на  $1\text{ см}^2$  площади сетки. Серебряные сетки или мелкие частицы (крупинки) серебра применяли при окислении метанола в формальдегид, которое, как и предыдущий процесс, проходит во внешнедиффузионной области.

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

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

$$u = \frac{dG}{d\tau} = -D_3S \frac{dC}{dZ} \quad (\text{II. 15})$$

где  $G$  — количество перенесенного вещества за время  $\tau$  в направлении  $Z$ , перпендикулярном к поверхности зерна катализатора при концентрации  $C$  диффундирующего компонента в ядре потока реа-

гентов;  $D_0$  — эффективный коэффициент диффузии;  $S$  — свободная внешняя поверхность зерен (гранул, проволок) катализатора;  $dC/dZ$  — градиент концентрации.

Предложено большое количество способов и уравнений для определения коэффициентов диффузии веществ в различных средах [25—28]. Для расчета коэффициента молекулярной диффузии в газовой среде Кафаров [26] рекомендует полуэмпирическое уравнение Арнольда [27], которое дает отклонение от опытных данных не более 21%. Другие уравнения [26, 28, 29] дают большие отклонения.

Для бинарной смеси веществ А и В по Арнольду

$$D = \frac{0,00837T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2 (T + C_{A+B})} \quad (\text{II. 16})$$

где  $T$  — температура, К;  $M_A, M_B, v_A, v_B$  — молекулярные массы (моль) и молекулярные объемы ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) веществ А и В, соответственно;  $P$  — общее давление,  $\text{кгс}/\text{см}^2$ ;  $C_{A+B}$  — константа Сезерленда.

Константа Сезерленда равна

$$C_{A+B} = 1,47\varphi (T'_A T'_B)^{0,5} \quad (\text{II. 17})$$

где  $T'_A, T'_B$  — температуры кипения компонентов А и В, К;  $\varphi = 8 \frac{(v_A v_B)^{0,5}}{v_A + v_B}$ .

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 [26, 30].

Коэффициенты диффузии газов или капельных жидкостей в жидких средах  $D_{ж}$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ) можно определить по формуле [28]

$$D_{ж} = \frac{8,2 \cdot 10^{-12}}{\mu v_A^{1/3}} \left[ 1 + \left( \frac{3v_B}{v_A} \right)^{2/3} \right] \quad (\text{II. 18})$$

где  $\mu$  — вязкость растворителя, сП.

Кафаров [26] рекомендует для разбавленных растворов уравнение [31]

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(xM)^{1/2} T}{\mu v^{0,6}} \quad (\text{II. 19})$$

где  $M$  и  $v$  — молекулярная масса и молекулярный объем диффундирующего вещества, соответственно;  $x$  — параметр, учитывающий ассоциацию молекул в растворителе.

Параметр  $x$  имеет следующие значения:

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

Для расчета  $D_{ж}$  применяют и другие уравнения [2, 26, 29]. Следует отметить, что  $D = 10^4 \div 10^5 D_{ж}$ ; и если обычно  $D = 0,1 - 1,0$  см<sup>2</sup>/сутки, то  $D_{ж} = 1$  см<sup>2</sup>/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 [28]. Практически в работающих реакторах всегда происходит перемешивание [32], поэтому наиболее точно суммарный коэффициент диффузии  $D_э$  или же количество диффундирующего вещества  $G$  определяют опытным путем, а перенос опытных данных в моделируемый процесс производят с применением критериальных уравнений.

*Во внутريدиффузионной 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, не уменьшая размеров 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 [25] или полидисперсные (мультидисперсные) [33, 34] катализаторы, в которых крупные поры являются транспортными путями к высокопористой поверхности, создаваемой тонкими порами малой длины (глубины).

Во всех этих случаях стремятся настолько уменьшить глубину проникновения реагентов в пору (и продуктов из поры), чтобы ликвидировать внутريدиффузионное 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 окиси углерода, синтеза аммиака, окисления сернистого ангидрида, нафталина и т. д.

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

$$\tau = \frac{l^2}{2D_3} \quad (\text{II. 20})$$

Эффективный коэффициент диффузии в порах определяют приближенно в зависимости от соотношения размеров пор и длины свободного пробега молекул. В газовых средах при длине свободного пробега молекулы компонента  $\lambda$ , меньшей эквивалентного диаметра поры  $d = 2r$  ( $\lambda < 2r$ ), принимают, что в порах происходит нормальная молекулярная диффузия, и вычисляют  $D_3 = D$  по формуле (II. 16) или другим формулам [26—28].

При стесненном режиме движения, когда  $\lambda > 2r$ , определяют  $D_3 = D_K$  по ориентировочной формуле Кнудсена

$$D_K = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{II. 21})$$

где  $r$  — поперечный размер (радиус) поры.

При  $\lambda = 2r$

$$D_3 = D(1 - e^{-2r/\lambda}) \quad (\text{II. 22})$$

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 [(II. 14) — (II. 22)] применяют не только для вычисления абсолютных величин  $D_3$ , 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, 35—38].

Ввиду трудности определения константы скорости процесса в данных конкретных условиях как функции частных констант и коэффициентов диффузии [см. уравнение (II. 13)], 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 уравнению типа (II. 3) и (II. 3а) или (II. 15).

### СВЯЗЬ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Механизм многих каталитических реакций достаточно подробно изучен. К таким реакциям, в частности, относятся окисление сернистого ангидрида, аммиака, метанола, метана, нафталина, синтез аммиака, высших спиртов, конверсия окиси углерода,

углеводородов и другие [1, 2, 6—8, 11—13, 39—51]. Тем не менее подбор катализаторов даже для этих реакций остается до настоящего времени эмпирическим. Прямой переход от эмпирических методов подбора к точной теории предвидения каталитического действия достаточно сложен. Имеются лишь отдельные прогнозы создания катализаторов с заданными свойствами.

Так, например, все активные катализаторы окислительно-восстановительных процессов, весьма различные по своему составу,

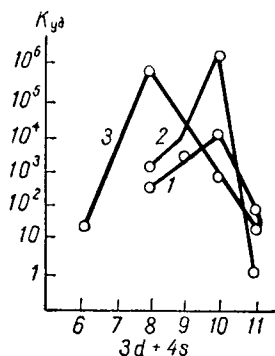


Рис. 3. Удельная каталитическая активность металлов IV периода:

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 —  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ .

обладают общим свойством — содержат элементы с частично незаполненными *d*-оболочками: V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, W, Re. Катализаторами могут быть и редкоземельные элементы с недостроенными *f*-оболочками. В большинстве случаев активность первоначально возрастает с увеличением числа *d*-электронов и проходит через максимум, положение которого определяется природой катализируемой реакции (рис. 3).

На рис. 3 представлена зависимость удельной активности ( $K_{уд}$ ) от числа валентных электронов металла-катализатора. Кривая 1 показывает изменение удельной активности металлов в отношении реакции изотопного обмена в молекулярном водороде. В IV периоде наиболее активным оказывается никель ( $3d^8, 4s^2$ ), 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  $\text{NH}_3$  (кривая 3), где лимитирующим этапом является хемсорбция азота, максимум каталитической активности смещен в сторону Fe ( $3d^6 4s^2$ ). Удельная каталитическая активность никеля в этой реакции на 3 порядка ниже железа. Видимо, энергия связи азота с поверхностью железа наиболее близка к оптимальной при синтезе аммиака. Аналогичные зависимости имеются и в других периодах [4].

Для полупроводниковых контактов, имеющих в своем составе переходные элементы, как и для металлов, наибольшая активность достигается вблизи окончания заполнения зоны переходного элемента с последующим более или менее резким снижением. 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 кислотного 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 [4].

Необходимо учитывать, что катализатор должен обладать химическим сродством хотя бы к одному из компонентов реакции. Исключаются химически инертные вещества и те из химических 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 соображениями. В работах исследователей, исходящих из старых предположений об объемных промежуточных соединениях в гетерогенном катализе, принимается наиболее активным тот катализатор, у которого теплота суммарной реакции распределяется примерно поровну между отдельными стадиями [52, 53].

Однако в гетерогенном катализе большее признание получила теория поверхностных промежуточных соединений адсорбционного типа [1, 8, 13, 17, 54, 55].

Принимая за основу тот же термодинамический принцип, максимально активный образец должен иметь адсорбционный потенциал ( $q$ ), равный полусумме энергий реагирующих связей ( $S$ ).

Из сказанного выше следует, что между удельной каталитической активностью и величинами  $q$  существует прямая связь [54]. Так, в процессе окисления  $SO_2$  каталитически активным соединением является пятиокись ванадия и платина. Однако значение величины энергии связи кислорода с  $V_2O_5$  ( $q_s$ ) превышает ту же величину для платины. Активность окисла ванадия может быть увеличена путем введения соединений, снижающих  $q_s$ , к числу которых, по мнению Ройтера [54], можно отнести сульфаты щелочных металлов.

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

По величине  $q_s$  окислы можно разбить на следующие группы [54]:

$q_s$ . . . . .	< 35	50 + 70	> 80
Окисел . . . . .	$Ag_2O; Co_3O_4;$ $MnO_2; NiO;$ $CuO$	$Fe_2O_3; Fe_3O_4; FeO;$ $CdO; SnO_2; V_2O_5;$ $Cr_2O_3$	$UO_3; ZnO; WO_3;$ $MoO_3; TiO_2;$ $Sb_2O_5$
	(группа а)	(группа б)	(группа в)



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

Энергетические факторы необходимо сочетать со структурными соответствиями молекул реагентов и катализаторов [55]. Так, например, в элементарной ячейке пятиокси ванадия имеются такие расстояния между атомами кислорода, которые весьма близки к длине связи между атомами углерода в молекуле бензола и других ароматических веществ. Пятиокись ванадия — хороший катализатор для процессов окисления толуола и нафталина во фталевый ангидрид [17].

В заключение следует отметить, что проблема подбора активных и избирательных катализаторов для химических реакций до сих пор не решена, несмотря на многочисленные попытки создания ее на основе тех или иных представлений о сущности и механизме каталитического действия [48].

### АКТИВНОСТЬ КОНТАКТНЫХ МАСС

Каталитическая активность характеризуется изменением скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора [1, 14, 56, 57]. *В зависимости от условий и поставленных задач активность выражают энергией активации, разностью скоростей реакций [(II. 6)] и отношением констант скоростей каталитической и некаталитической реакций [(II. 7) и (II. 7a)].*

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

$$A = \frac{G_{\Pi}}{v\tau} \quad (\text{II. 23})$$

Количество продукта можно также относить к единице массы катализатора  $G_K$  или работающей поверхности  $S$ ; в последнем случае получают удельную активность [1, 3, 56, 57]

$$A = \frac{G_{\Pi}}{G_K\tau} \quad (\text{II. 24})$$

$$A_{\text{уд}} = \frac{G_{\Pi}}{S\tau} = \frac{G_{\Pi}}{S_{\text{уд}}v\tau} \quad (\text{II. 25})$$

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

Сравнение активности различных катализаторов в данном каталитическом процессе при избранных стандартных условиях [( $C_{\text{и}}, t, P, \omega, \tau$ ) = const] часто проводят по степени превращения основного

исходного вещества  $x$  [11, 13]. 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. активностью 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. (II. 14)].

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

$$A = f(C_k, C_a, C_n, C'_n \dots C_p, C_{\text{прим}}, t, P, S_{\text{уд}}, d, r, \omega, M_n, M'_n \dots M_p \dots) \quad (\text{II. 26})$$

где  $C_k, C_a, C_n, C'_n, C_p, C_{\text{прим}}$  — концентрации катализатора, активатора, исходных веществ, продукта, примесей; соответственно;  $t$  — температура;  $P$  — давление;  $S_{\text{уд}}$  — удельная поверхность катализатора;  $d$  — средний размер (диаметр) зерна;  $r$  — эквивалентный радиус пор;  $M_n, M_p$  — молекулярные массы веществ и продукта, соответственно;  $\omega$  — линейная скорость потока реагентов.

В практических случаях большая часть независимых переменных, входящих в функциональную зависимость (II. 26), остается неизменной или же меняется настолько, что не влияет на активность катализатора. Однако каждая независимая переменная при значительном изменении условий может сказаться на активности катализатора.

Концентрация катализатора  $C_k$  влияет на активность при гомогенном катализе в соответствии с кривой 1 (рис. 4). Кинетическое уравнение суммарной каталитической реакции синтеза  $A + B + [K] \rightleftharpoons AB + [K]$  имеет вид

$$u = k C_A C_B C_K^m \quad (\text{II. 27})$$

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  $A$ , одновременно находящегося в реакционном объеме, что можно принять  $m = 0$ .

Концентрация активатора  $C_a$  имеет значение в гомогенном и в гетерогенном катализах (рис. 4, 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, а при недостатке кислорода пропорциональна  $C_{O_2}$ . 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 окиснованадиевом

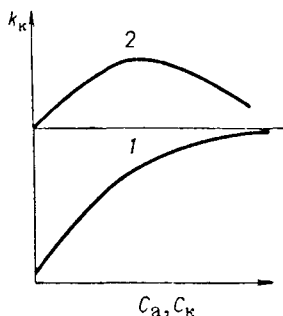


Рис. 4. Влияние концентрации катализатора  $C_k$  (кривая 1) и активатора  $C_a$  (кривая 2) на константу скорости каталитической реакции.

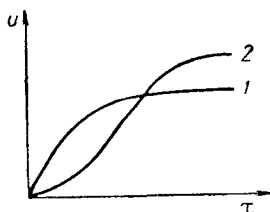


Рис. 5. Изменение скорости во времени для обычной (кривая 1) и автокаталитической (кривая 2) реакций.

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 внутренние 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. 5).

Повышение концентрации примесей 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. III, рис. 21).

Температура среды 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 (II. 17).

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:

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{II. 28})$$

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

$$D = a_1 T^n \quad (\text{II. 29})$$

где  $n = 1,5 - 2,2$  [23].

В области диффузии Кнудсена

$$D_K = a_2 T^{0,5} \quad (\text{II. 30})$$

При постоянстве всех параметров (кроме  $T$ ), входящих в уравнения (II. 29) и (II. 30), размерные коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  также постоянны. Температурный коэффициент скорости процесса

$$\beta = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (\text{II. 31})$$

в кинетической области меняется в зависимости от температуры и энергии активации (рис. 6). В диффузионной области величина  $\beta$  в несколько раз меньше, чем в кинетической. При обычных температурах диффузионный температурный коэффициент  $\beta_d = 1,1 - 1,8$ .

Повышение давления в газовой среде влияет на активность также как и повышение концентрации реагентов. При повышении давления может измениться порядок реакции.

Структурные характеристики катализатора ( $S_{уд}$ ,  $d$ ,  $r$ ) влияют на активность очень сильно. Их совокупное воздействие подробно излагается в гл. III.

Увеличение линейной скорости потока  $w$  приводит к уменьшению и затем полному снятию внешнелдиффузионных торможений,

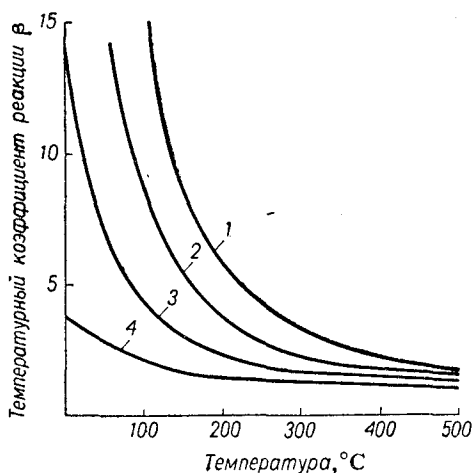


Рис. 6. Зависимость температурного коэффициента реакции от температуры и энергии активации (ккал/г·мол):  
1 — 80; 2 — 60; 3 — 40; 4 — 20

т. е. к увеличению активности только во внешнедиффузионной области.

*Молекулярные массы* исходных веществ  $M_{II}$ ,  $M'_{II}$  ... и продуктов  $M_{II}$  имеют определяющее влияние на активность катализатора во внешне- и особенно во внутридиффузионной области, т. е. когда согласно уравнению (II. 13), (II. 16) и (II. 21)  $k = b_1 D$  и  $D = b_2 / \sqrt{M}$  [ $b_1$  и  $b_2$  — размерные коэффициенты, зависящие от ряда параметров уравнений (II. 16) и (II. 21)].

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 соотношением объемов реагента и катализатора, объемной скоростью  $V$ . Последняя представляет собой отношение приведенного к нормальным условиям объема газовой смеси  $V_c$ , проходящего за один час, к насыпному объему катализатора  $v$ :

$$V = \frac{V_c}{v} \quad (\text{II. 32})$$

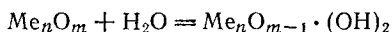
Определение активности отдельных катализаторов усложняется тем, что она может изменяться в течение процесса под влиянием температуры и среды.

*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—5, 35, 36, 57—60]. 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 окислов металлов в реакциях окисления, сульфатов при окислении  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ ).

Трансформация химического состава катализатора часто не приводит к образованию новой фазы, но заметно сказывается на активности. В окислах (полупроводниковых катализаторах) это связано с обогащением или обеднением поверхности кислородом по сравнению со стехиометрическим составом. Известны [61, 62] примеры воздействия реакционной системы на окисные катализаторы и участие поверхностного слоя кислорода в реакции. Наблюдалось влияние на поверхностный слой с изменением стационарного состава в реакциях с участием водорода [6].

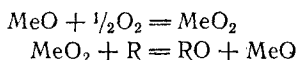
Для кислотно-основных катализаторов влияние среды сказывается, в частности, на снижении гидратации контакта, а, следовательно, изменении величины функции кислотности твердой фазы.

В этом случае существует равновесие гидратированных и дегидратированных форм окисла:

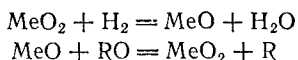


Если активность гидратированной формы катализатора выше исходной, и катализатор достаточно чувствителен к порциальному давлению водяных паров ( $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ), то чем выше  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , тем лучше работает катализатор. Наиболее заметно влияние реакционной среды на катализатор в тех случаях, когда изменение его состава приводит к фазовым превращениям. При этом активность фаз в общем случае может различаться сколь угодно сильно.

Чаще всего фазовые превращения связаны с окислительно-восстановительными процессами, проходящими по схемам:



или



Если реакционная система находится в равновесии, то стационарный состав катализатора однозначно определяется условиями равновесия с любым компонентом исходной системы. В общем случае, когда равновесие катализаторной реакции не достигнуто, стационарный состав катализатора определяется соотношением скоростей связывания или расходования определенного компонента катализатора при взаимодействии с реагентами [61—64]. Поэтому устанавливающееся соотношение должно зависеть, как от начального состава реакционной среды, так и от степени превращения.

В ряде случаев время достижения катализатором стационарного состояния велико, и он в течение длительного срока сохраняет свойства, отличные от свойств, характерных для равновесия системы. Этим объясняется наличие гистерезисной петли на кривых активности катализатора (рис. 7). При повышении температуры образование нового более активного соединения и соответственный рост константы скорости характеризуется нижней кривой петли, а при понижении — верхней. Такой характер кривых наблюдается в частности при окислении сернистого ангидрида [13].

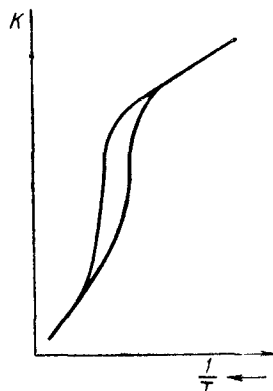


Рис. 7. Зависимость каталитической активности катализатора от температуры.

## 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. Причем для 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 катализа газов и паров. Каталитические процессы в газах проводят при самых различных параметрах технологического режима и соответственно разнообразных требованиях к физическим свойствам применяемых катализаторов: термостабильности, термостойкости, дисперсности, прочности на раздавливание и трение и т. п.

В различных промышленных каталитических процессах температура бывает от комнатной до 1200 °С, давление от вакуума до 1000 кгс/см<sup>2</sup>, 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 тепла, характеризуются наличием оптимальной температуры, соответствующей максимальному выходу продукта. Как показано на рис. 8, при постоянстве времени контакта газа с катализатором  $\tau$ , давления  $P$  и концентраций исходных веществ  $C_{i1}$ ,  $C_{i2}$  при возрастании температуры  $t$  выход продукта сначала повышается и затем вследствие смещения равновесия в сторону исходных веществ, обязательно проходит 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. 9). Однако при этом могут возникнуть побочные реакции; поэтому выход целевого продукта (например, бугадиена при каталитическом

превращении этилового спирта или бензина в процессе каталитического крекинга) может проходить через максимум, несмотря на то, что основная реакция эндотермическая.

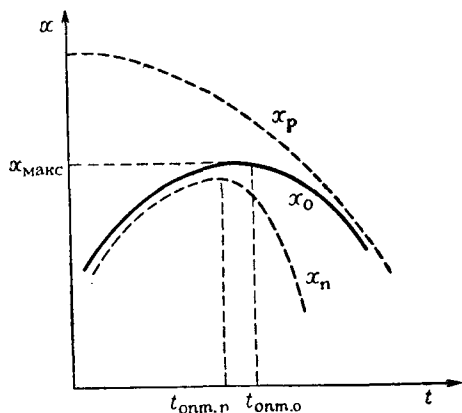


Рис. 8. Влияние температуры на выход продукта экзотермического обратимого процесса:

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

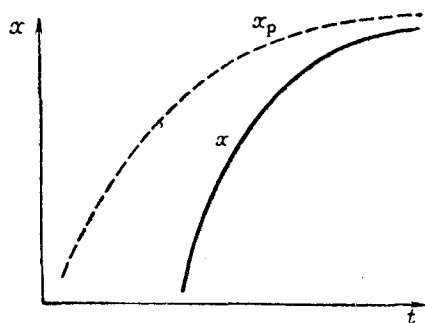


Рис. 9. Влияние температуры на равновесный ( $x_p$ ) и действительный ( $x$ ) выходы продукта эндотермического обратимого процесса  $[(\tau, P, C_H, C'_H) = \text{const}]$ .

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 тепла с отходящими теплоносителями (например, с дымовыми газами, а также через стенки реактора в окружающую среду) (рис. 10). В экзотермических процессах необходимы затраты тепла на подогрев поступающих в реактор газов до температуры зажигания катализатора, следовательно, весьма важно применять активные катализаторы с низкой температурой зажигания  $t_з$ . В эндотермических процессах поступающие газы необходимо нагревать так, чтобы компенсировать эндотермический эффект, потери тепла и вывести газы из реактора с температурой  $t_K \geq t_з$ .

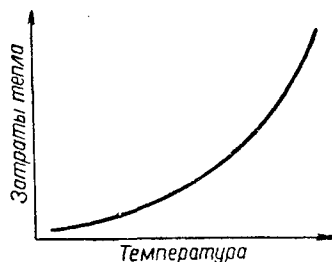


Рис. 10. Зависимость затрат тепла на нагрев реагирующих масс от температуры реакционного объема.

В ряде случаев повышение температуры ограничивается термостойкостью катализатора или реагентов и продуктов реакции. Так



при окислении сернистого ангидрида на ванадиевых катализаторах  $t_3 = 400\text{--}440^\circ\text{C}$ , а самая высокая температура процесса составляет  $600^\circ\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному огрубению структуры (см. гл. III) 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  $900^\circ\text{C}$ ; дальнейшее увеличение 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  $t > 400\text{--}500^\circ\text{C}$ , жаропрочные при  $t > 700^\circ\text{C}$  и лишь дефицитные сплавы выдерживают температуру до  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ .

По степени смешения исходных веществ с продуктами реакции различают предельные режимы идеального вытеснения и полного (идеального) смешения [2, 3, 28, 32, 65—67], 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 предыдущим и последующими элементарными объемами [3]. Время пребывания в реакторе  $\tau$  для всех молекул одинаково. Время пребывания любой молекулы  $\tau'$  равно среднему  $\tau_{\text{ср}}$

$$\tau' = \tau_{\text{ср}} = \frac{v}{v_c} = \frac{H}{w} \quad (\text{II. 33})$$

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

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

$$\tau_{\text{ср. н}} = \frac{\tau_{\text{ф}}}{\epsilon} \quad (\text{II. 34})$$

где  $\epsilon$  — 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  $w < 1$  м/с. Два типа таких реакторов представлены на рис. 11. При ламинарном течении газа через любой элементарный объем такого реактора  $dv$  или соответствующую ему высоту  $dH$  за время  $d\tau$  количество целевого продукта в газовой смеси увеличивается на  $dG$ , соответственно концентрация продукта возрастает на  $dC_{\Pi}$ , а выход его на  $dx$ . Следовательно, скорость процесса равна:

$$u = \frac{dG}{d\tau}; \quad u = \frac{dC_{\Pi}}{d\tau};$$

$$u = \frac{dx}{d\tau} \quad (\text{II. 35})$$

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

$$u = v_c \frac{dC_{\Pi}}{dv} \quad \text{или} \quad u = w \frac{dC_{\Pi}}{dH} \quad (\text{II. 36})$$

В технической литературе применяют те или иные выражения скорости [1—5, 9—13, 32, 39, 65—67] в зависимости от того, какие из входящих в них величин известны и удобны для применения в определенных условиях [см. например уравнения (II. 3); (II. 3а); (VI. 1); (VI. 2); (VI. 3)]. Если измеряют  $G$  во времени, то наиболее удобна формула:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kv \Delta C \quad (\text{II. 37})$$

Если измеряют объем реакционной смеси  $v_c$ , проходящей через аппарат, то формула (II. 37) принимает вид

$$u = \frac{dv_c}{d\tau} = kv \Delta C \quad (\text{II. 37а})$$

где  $v$  — общий или свободный объем слоя катализатора и соответственно  $\tau = \tau_{\text{ф}}$  или  $\tau_{\text{ср.и}}$ ;  $k$  — константа скорости, выражаемая уравнениями (II. 4); (II. 13); (II. 28).

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

$$\Delta C = (C_A - C_A^x)^a \cdot (C_B - C_B^x)^b \quad (\text{II. 38})$$

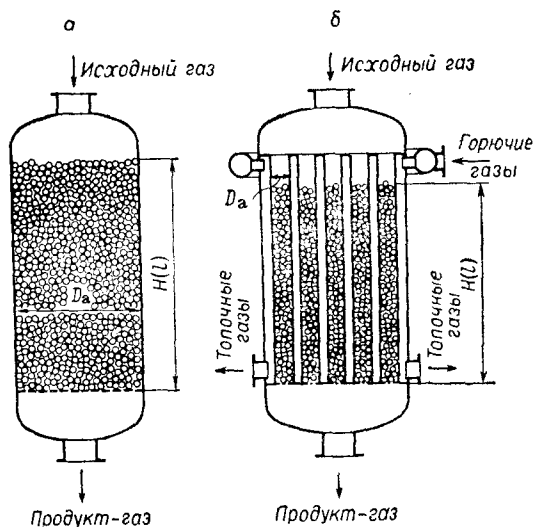


Рис. 11. Каталитические реакторы фильтрующего слоя с режимом работы, близким к идеальному вытеснению:

а — однослойный адиабатический; б — трубчатый политермический.

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

Ряд обратимых реакций еще недостаточно изучен, и определение общей константы скорости  $k = f(k_1, k_2)$  и общей движущей силы  $\Delta C$  затруднено. Поэтому общую скорость реакции  $u$  выражают разностью скоростей прямой  $\overset{\rightarrow}{u}_1$  и обратной  $\overset{\leftarrow}{u}_2$  реакций

$$u = \overset{\rightarrow}{u}_1 - \overset{\leftarrow}{u}_2 = k_1 \Delta C_1 - k_2 \Delta C_2 \quad (\text{II. 39})$$

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 (II. 38) можно записать через степень превращения основного вещества  $x$ :

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k \Delta C = k(1 - x) \quad (\text{II. 40})$$

Откуда

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1 - x} \quad (\text{II. 41})$$

*Кинетические уравнения идеального вытеснения применяют для расчета однослойных, многослойных и трубчатых реакторов с фильтрующими слоями катализатора [2, 3, 5, 11—13, 32, 65—67], а также для реакторов с организованным (заторможенным) кипящим слоем [3, 68—69]. Реакторы с движущимся катализатором [2, 70—72] и с потоком взвеси катализатора [9, 72] обычно рассчитывают также по формулам идеального вытеснения. Кроме того, формулы (II. 35)—(II. 41) применяют для расчета реакторов периодического действия.*

**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.

К режиму полного смешения приближаются каталитические процессы в реакторах свободного взвешенного (кипящего) слоя, не заторможенного какими-либо насадками при не очень больших высотах слоя ( $H < 1$  м) и при высоких скоростях газового потока, в 2—4 раза превышающих критическую скорость начала взвешивания. Практически полное перемешивание достигается в аппара-

тах кипящего слоя, снабженных мешалкой (рис. 12). Сравнение типичных кривых кинетики химического процесса в реакторах вытеснения и смешения представлено на рис. 13.

В реакторах периодического действия и проточных реакторах идеального вытеснения (рис. 13, а) скорость реакции непрерывно уменьшается во времени, т. е. по высоте слоя катализатора ( $\tau = aH$ ), поэтому кинетика и выражается дифференциальными уравнениями типа (II. 37), (II. 40). Среднее значение концентрации исходного вещества, определяющего  $\Delta C$  по уравнению (II. 43), выражается формулой

$$C_{\text{ср}} = \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{к}}}{2,3 \lg \frac{C_{\text{н}}}{C_{\text{к}}}} \quad (\text{II. 42})$$

где  $C_{\text{н}}$  и  $C_{\text{к}}$  — начальная (на входе в реактор) и конечная концентрация 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

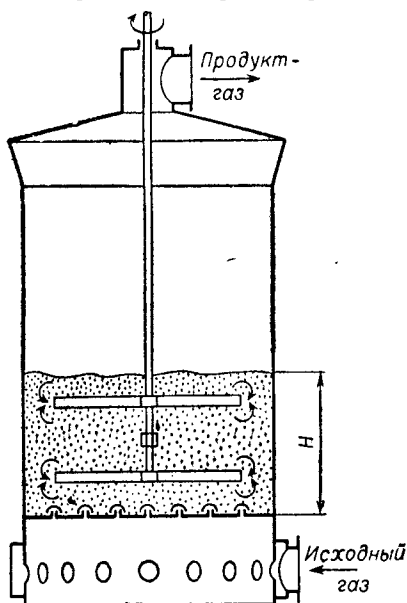


Рис. 12. Каталитический реактор кипящего слоя с мешалкой (изотермический режим).

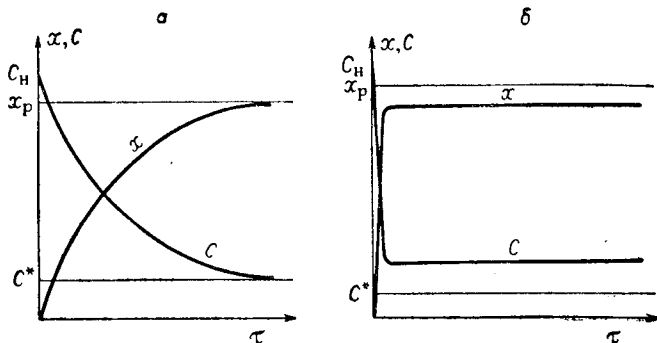


Рис. 13. Зависимость выхода продукта  $x$  (степени превращения в продукт основного исходного вещества) и концентрации исходного вещества  $C$  от времени для процессов:

а — идеального вытеснения; б — полного смешения.

$C_{\text{к}}$  (рис. 13, б). Следовательно, текущая движущая сила [см. уравнение (II. 38)] и степень превращения  $x$  являются величинами

постоянными, т. е. справедливы следующие равенства:

$$\Delta C = \Delta C_{\text{ср}} = \Delta C_{\text{к}} = \text{const} \quad (\text{II. 43})$$

$$x = x_{\text{ср}} = x_{\text{к}} = \text{const} \quad (\text{II. 44})$$

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

$$u = \frac{G}{\tau}; \quad u = \frac{C_{\text{п}}}{\tau}; \quad u = \frac{x}{\tau} \quad (\text{II. 45})$$

Кинетические уравнения, аналогичные соотношениям (II. 37) и (II. 40), будут следующие:

$$u = \frac{G}{\tau} = kv \Delta C_{\text{к}} \quad \text{или} \quad \frac{V_{\text{с}}}{\tau} = kv \Delta C_{\text{к}}; \quad u = \frac{x}{\tau} = k(1-x) \quad (\text{II. 46})$$

При этом константа скорости окажется иной, чем для идеального вытеснения:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{1-x} \quad (\text{II. 47})$$

Величины констант скорости процесса в реакторах смешения, как правило намного больше, чем в реакторах вытеснения, и движущая сила процесса (ср. рис. 13а и 13б) намного меньше. В реальных аппаратах неполного смешения кривые  $x$  и  $C$  занимают промежуточное положение между  $a$  и  $b$  (см. рис. 13). Развернутое кинетическое уравнение (II. 14) пригодно для расчета процесса в реакторах вытеснения и смешения.

*По кинетическим уравнениям смешения 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 износоустойчивым 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  $\Delta P$  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. 11, б) для устранения

местных перегревов или охлаждений желательно 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) тепла 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, 3, 11—13, 32, 39, 73].

Так, для *однослойного* аппарата хорошо теплоизолированного снаружи (см. рис. 11, а) применяют следующие уравнения (+ для экзотермических и — для эндотермических процессов):

$$t_k = t_n \pm \frac{Q_p}{G_c \bar{c}} \quad (\text{II. 48})$$

$$t_k = t_n \pm \frac{Q'_p}{G_c \bar{c}} x \quad (\text{II. 49})$$

$$t_k = t_n \pm \frac{q_p C_n x}{\bar{c}} \quad (\text{II. 50})$$

$$\Delta t = \lambda x \quad (\text{II. 51})$$

где  $t_n$ ,  $t_k$  — начальная и конечная температуры на входе газа в слой катализатора и на выходе из него;  $Q_p$  — общее количество тепла, фактически выделившееся в результате экзотермической реакции (+) или необходимые для компенсации эндотермических процессов (—);  $Q'_p$  — общее количество тепла реакции при полном превращении основного исходного вещества ( $x = 1$ );  $G_c$  — количество реакционной смеси;  $\bar{c}$  — средняя теплоемкость,  $q_p$  — тепловой эффект реакции;  $C_n$  — концентрация основного реагента;  $\Delta t = \pm (t_k - t_n)$ ;  $\lambda$  — коэффициент адиабатического разогрева газовой смеси, равный тангенсу угла наклона адиабатической линии (рис. 14, а и 14, б).

Коэффициент  $\lambda$  рассчитывают следующим образом:

$$\lambda = \frac{Q'_p}{G_c \bar{c}} = \frac{q_p C_n}{\bar{c}} \quad (\text{II. 52})$$

В промышленности часто применяют многослойные (многочленные) контактные аппараты [2, 3, 11, 13, 32, 39, 66, 68, 73, 74], а также однослойные аппараты, работающие в циклическом

процессе [2, 3, 32, 39, 66, 73, 74]. Для каждого последующего слоя многоплочного контактного аппарата, а также для реакторов, работающих в циклических процессах, уравнение адиабаты имеет вид

$$t_k = t_n \pm \lambda (x_k - x_n) \quad (\text{II. 53})$$

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

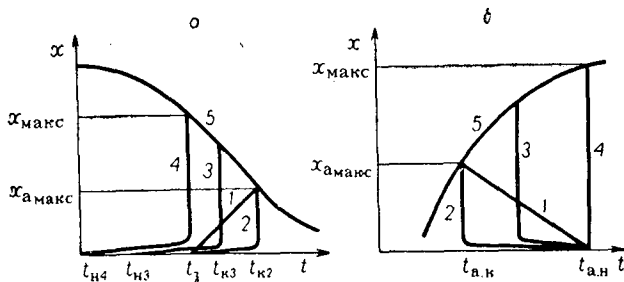


Рис. 14. Температурный режим однослойных изотермических реакторов смешения и адиабатических реакторов вытеснения для обратимых реакций.

а. Экзотермический процесс: 1—адиабата вытеснения; изотермы смешения—2—при  $t_n = t_3$ , 3—при  $t_k > t_3$ , 4—при  $t_k = t_3$ ;  
 б. Эндотермический процесс: 1—адиабата вытеснения; 2—изотерма смешения без подвода тепла в слой ( $t_k = t_3$ ); 3—изотерма смешения с подводом тепла при частичной компенсации эндотермического эффекта; 4—изотерма смешения при полной компенсации эндотермического эффекта подводом тепла; 5—равновесная кривая  $x_p = f(t)$ .

теплового эффекта реакции; б) малых тепловых эффектах реакции, концентрации исходного вещества или степени превращения, т. е. при небольшом значении  $q_p C_{нх}$ , 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, и температурный режим близок к изотермическому. Если в кипящем слое нет теплообменных элементов, то при хорошей тепловой изоляции, он является одновременно изотермическим и адиабатическим, и  $t_k$  можно определить по одной из формул (II. 48) — (II. 53).

Сравнение температурного режима однослойных адиабатических реакторов вытеснения (см. рис. 11) и изотермических реакторов смешения (см. рис. 12) представлено на рис. 14.

Для экзотермических процессов при начальной температуре газа  $t_{\text{н}} = t_3$ , конечная температура, соответствующая максимальному (например, равновесному) выходу продукта  $x_{\text{макс}}$ , одинакова как при адиабатическом (прямая 1), так и при изотермическом (кривая 2) процессах. Однако преимущество изотермического процесса состоит в том, что средневременная температура его больше адиабатического в  $m$  раз:

$$m = \frac{t_{\text{к}} \cdot 2,3 \lg \frac{t_{\text{н}}}{t_{\text{к}}}}{t_{\text{н}} - t_{\text{к}}} \quad (\text{II. 54})$$

Следовательно, константа скорости реакции, возрастающая с повышением температуры по экспоненте уравнения Аррениуса (II. 4) в изотермических реакторах, при значительном тепловом эффекте может быть во много раз выше, чем в адиабатических. При большом значении  $q_p C_{\text{н}} x$  следует использовать изотермичность для повышения движущей силы процесса и  $x_{\text{макс}}$  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. 14) и рассчитывается по уравнению адиабаты

$$\Delta t = t_{\text{к}} - t_{\text{н}} = t_3 + t_{\text{н. ч}} = \frac{q_p C_{\text{н}} x}{\bar{c}} \quad (\text{II. 55})$$

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. 14, б) приводит к снижению средней температуры слоя катализатора, по сравнению с адиабатическим (кривая 1, рис. 14, б) и, следовательно, к снижению скорости процесса. Однако, используя высокую эффективную теплопроводность слоя и весьма большие коэффициенты теплоотдачи в изотермических реакторах смешения, следует подводить тепло непосредственно в слой катализатора и достигать увеличения максимальной степени превращения по сравнению с адиабатой (см. изотермы 3 и 4 на рис. 14, б).

**Политермические процессы**, в которых тепловой эффект реакции частично компенсируется за счет подвода или отвода тепла, осуществляются в трубчатых контактных аппаратах [2, 11, 13, 39, 73, 75] с расположением катализатора в трубах (см. рис. 11, б) или в межтрубном пространстве. Сравнение температурных режимов на рис. 15 показывает, что политермический процесс в одном слое катализатора дает возможность повышать выход продукта по сравнению с адиабатическим. В пределе — при полной



компенсации теплового эффекта реакции за счет отвода или подвода тепла 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

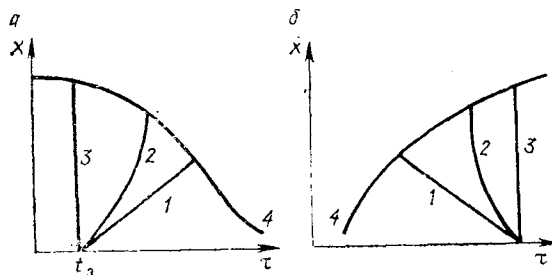


Рис. 15. Сравнение температурных режимов обратимых реакций в однослойных реакторах для экзотермических (а) и эндотермических (б) процессов:

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

с полочными аппаратами, которые к тому же проще устроены и менее металлоемки. Поэтому в ряде производств [2, 13, 39, 73, 74] 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. 15) в ломаные и затем рассчитывая для каждого отрезка (прямой) температуру по уравнению

$$t_k = t_n \pm \frac{Q'_p}{G_c \bar{c}} x \pm \frac{k_T F \Delta t \tau}{G_c \bar{c}} \quad (\text{II. 56})$$

где  $k_T$  — коэффициент теплопередачи через стенку трубы;  $F$  — поверхность элементарного участка трубы;  $\Delta t$  — разность температур в трубе и межтрубном пространстве;  $\tau$  — 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, 2, 16, 39, 74]. Рассмотренная 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, 16, 39, 56, 66, 74, 76], 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  $10^3$  —  $10^4$  меньше, чем в газах. Поэтому эффективность применения катализаторов в жидкой фазе [см. уравнение (II. 8)] меньше, чем в газовой. *Применение катализаторов необходимо сопровождать интенсивным перемешиванием для снятия внешедиффузионных торможений.* Мелкопористые катализаторы неэффективны из-за сильного увеличения вязкости жидкостей в порах и соответствующего снижения коэффициентов диффузии [см. уравнение (II. 18)]. Для увеличения поверхности контакта в жидкой среде целесообразно применять мелкодисперсные не пористые 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 катализаторов 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 катализатора. 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 применяются гораздо меньше, чем в газовых, так как оно вызывает резкий рост парциальных давлений компонентов и, как следствие, необходимость применения дорогостоящих автоклавов [77].

Влияние содержания катализатора в жидкой фазе на константу скорости процесса выражается кривой 1 (см. рис. 1) и описывается формулой

$$k_k = k + aC_k^m \quad (\text{II. 57})$$

где  $k_k$  и  $k$  — константы скорости каталитического и некаталитического процессов;  $a$  — размерный коэффициент пропорциональности;  $C_k$  — концентрация катализатора в жидкости;  $m$  — 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  $C_K$ ) 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 [28, 32, 39, 66, 74]. Обычно устанавливают каскадные батареи 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

$$\frac{G}{\tau} = kvC_{AK}C_{BK}^n C_K^m = kv \Delta C_K \quad (II. 58)$$

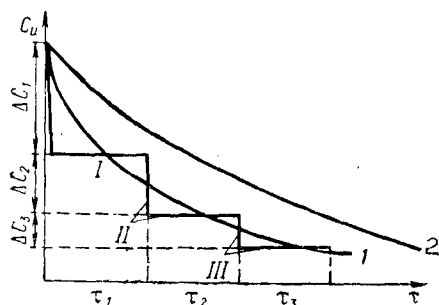


Рис. 16. Зависимость снижения концентрации  $C_n$  основного исходного реагента от времени  $\tau$  при идеальном смешении в каскаде из трех реакторов:

1 и 2 — при идеальном вытеснении в кинетической и диффузионной областях, соответственно;  $\Delta C_1$ ,  $\Delta C_2$  и  $\Delta C_3$  — в I, II и III реакторах, соответственно;  $\Delta C_1 > \Delta C_2 > \Delta C_3$  — при  $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$ .

где  $C_{AK}$ ,  $C_{BK}$  — конечные концентрации исходных веществ на выходе из реактора;  $C_K$  — концентрация катализатора.

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. 16. При достаточном количестве реакторов в батарее (5—7) ломаная линия приблизится к кривой идеального вытеснения. Тогда можно рассчитать процесс во всей батарее по уравнению (II. 37), в котором  $v$  — общий объем жидкости во всех реакторах. Отметим, что рис. 16 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 катализа применяют различные конструкции барботажных реакторов и другие типы аппаратов, характерные для системы Г—Ж—Т [2, 28].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К., Катализ, ч. 1, 2. Изд. СО «Наука», Новосибирск, 1971.
2. Мухленов И. П., Кузнецов Д. А., Авербух А. Я., Тумаркина Е. С., Фурмер И. Э., Общая химическая технология, Изд. «Высшая школа», 1970.

3. Мухленов И. П. и др., Катализ в кипящем слое, Изд. «Химия», 1971.
4. Боресков Г. К., Кинетика и катализ, 11, № 1, 1 (1970).
5. Киперман С. Л., Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, Изд. «Наука», 1964.
6. Семенов Н. Я., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Свободные радикалы и цепные реакции, Изд. АН СССР, 1958.
7. Марголис Л. Я., Гетерогенное каталитическое окисление углеводов, Изд. «Химия», 1967.
8. Ройтер В. А., Катализ и катализаторы, вып. 8, Изд. «Наукова Думка», 1971, стр. 3.
9. Герасимов И. Я. и др., Курс физической химии, т. 2, Изд. «Химия», 1966.
10. Долгов Б. Н., Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1959.
11. Амелин А. Г., Технология серной кислоты, Изд. «Химия», 1971.
12. Атрощенко В. И., Каргин С. И., Технология азотной кислоты, Изд. «Химия», 1970.
13. Боресков Г. К., Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954.
14. Боресков Г. К., Кинетика и катализ, 3, 470 (1962).
15. Казанский Б. А., Каталитические превращения углеводов, Изд. «Наука», 1968.
16. Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н., Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке, Изд. «Химия», 1971.
17. Ройтер В. А., Голодец Г. И., Введение в теорию кинетики и катализа, Изд. «Наукова Думка», Киев, 1971.
18. G. C. Bond, Catalysis by Metals, London, 1962.
19. Трепнел Б., Хемосорбция, ИЛ, 1958.
20. Горнуги Дж., сб. «Проблемы физической химии», вып. 2, Госхимиздат, 1959, стр. 39.
21. Дельмон Б., Кинетика гетерогенных реакций, Изд. «Мир», 1972.
22. Рогинский С. З., ДАН СССР, 126, 817 (1959); 130, 12 (1960).
23. Дерлюкова Л. Е., Крылова А. В., Кинетика и катализ, 7, № 6, 1045 (1966).
24. Дерлюкова Л. Е., Крылова А. В., Марголис Л. Я., Изв. АН СССР. Сер. хим. вып. 1, 1968, стр. 116.
25. Боресков Г. К., Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. IV Международный конгресс по катализу, симпозиум III, СО Изд. «Наука», Новосибирск, 1970, стр. 5.
26. Кафаров В. В., Основы массопередачи, Изд. «Высшая школа», 1972.
27. Arnold J. H., Ind. Eng. Chem., 23, 1091 (1930).
28. Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, Изд. «Химия», 1971.
29. Рид Р., Шервуд Г., Свойства газов и жидкостей, перев. с англ. под ред. Когана В. Б., Изд. «Химия», 1971.
30. Справочник химика, т. 5, Изд. «Химия», 1966.
31. Wilke C. R., Chang P. A., IChE Journal, 50, 264 (1955).
32. Вейлас С., Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов, под ред. П. А. Семенова, Изд. «Химия», 1967.
33. Мухленов И. П. и др., Хим. пром., № 8, 600 (1971).
34. Добкина Е. И., Мухленов И. П., Кинетика и катализ, 14 (1973).
35. Ройтер В. А., Укр. хим. ж., 27, 135 (1961).
36. Рогинский С. З., Кинетика и катализ, 1, 15 (1960).
37. Бузанова Г. Н. и др., Хим. пром., № 3, 205 (1972).
38. Мухленов И. П., Гурьянова Л. Н., Добкина Е. И., Там же, № 2, 116 (1972).
39. Иоффе И. И., Письмен Л. М., Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», 1965.
40. Боресков Г. К., Слннько М. Г., Хим. пром., 6, 321 (1957).
41. Поповский В. В., Мамедов Э. А., Боресков Г. К., Кинетика и катализ, № 3, 1, 145 (1972).

42. Мухленов И. П., Малкман В. И., Кравченко Э. А., ЖПХ, 42, 1931 (1969).
43. Маршнева В. И., Боресков Г. К., Соколовский В. Д., Кинетика и катализ, 13, № 2, 393 (1972); 13, № 5, 1209, 1215 (1972).
44. Анохин В. Н., Мухленов И. П., Косяк А. А., ЖПХ, 40, 2668 (1967).
45. Сулев Д. Т. и др., Там же, 45, 1337 (1972).
46. Ройтер В. А., Корнейчук Г. П., Ушакова В. П., Стукановская Н. А., Каталитическое окисление нафталина, Изд. АН УССР, Киев, 1963.
47. Мавлюкова Е. Г., Вигуляров Г. И., Имаев М. Г., Нефтехимия, 2, № 3, 362 (1962).
48. Каталитические свойства веществ, под ред. Ройтера В. А., Изд. АН УССР, Киев, 1968.
49. Хуттер Т. и др., ЖПХ, 45, 2574 (1972).
50. Анохин В. Н., Чечко В. А., Мухленов И. П., Там же, 40, 973 (1967).
51. Анохин В. Н., Мухленов И. П., Косяк А. А., сб. «Массообменные процессы химической технологии», вып. 4, Изд. «Химия», 1969, стр. 166.
52. Makishima S., Vonedo V., Saito V., Actes du 2 Congres International de Catalyse, Paris, 1961, p. 617.
53. Fahrenfort J., L. Van Reisen, Sachtler W., Z. Elektrochem., 64, 216 (1960).
54. Голодец Г. И., Ройтер В. А., Укр. хим. ж., 29, 7, 667 (1963).
55. Баландин А. А., Мультиплетная теория катализа, т. I, II, Изд. МГУ, 1963—1964.
56. Сокольский Д. В., Друзь В. А., Теория гетерогенного катализа, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1968.
57. Боресков Г. К., сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», Госхимиздат, 1955, стр. 3.
58. Боресков Г. К., ЖФХ, 32, 2739 (1958); 33, 1969 (1959); ДАН СССР, 127, 591 (1959).
59. Цайлингольд А. Л. и др., Кинетика и катализ, 13, № 5, 1181 (1972).
60. Мухленов И. П., Икрамов С. А., Дерюжкина В. И., ЖПХ, 45, 1909 (1972).
61. Марголис Л. Я., Усп. хим., 28, 615 (1959).
62. Винтер Э., сб. «Катализ. Исследование поверхности катализаторов», ИЛ, 1960, стр. 238.
63. Райменсон Х., Цветанович Р., Катализ. Труды I Международного конгресса, ИЛ, 1960, стр. 280.
64. Raagavan G., Ind. Eng. Chem., 58, 45 (1966).
65. Кафаров В. В., Методы кибернетики в химии и химической технологии, Изд. «Химия», 1968.
66. Левеншпиль О., Инженерное оформление химических процессов, под ред. М. Г. Слинько, Изд. «Химия», 1969.
67. Слинько М. Г., Моделирование химических реакторов, СО Изд. «Наука», Новосибирск, 1968; ТОХТ, 6, № 6, 807 (1972).
68. Слинько М. Г., Шеплев В. С., Кинетика и катализ, 11, № 2, 531 (1969).
69. Кричевская Е. Л., Матрос Ю. Ш., Слинько М. Г., сб. «Моделирование химических процессов и реакторов», т. 3, Новосибирск, 1972.
70. Бондаренко Б. И., Установки каталитического крекинга, Госоптехиздат, 1958.
71. Харвей Х. Водж, Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, Госоптехиздат, 1961.
72. Смидович Е. В., Технология переработки нефти и газа, Изд. «Химия», 1966.
73. Атрощенко В. И., Алексеев А. М. и др., Курс технологии связанного азота, Изд. «Химия», 1968.
74. Лебедев Н. Н., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Изд. «Химия», 1971.
75. Слинько М. Г. и др., Хим. пром., № 6, 451 (1972).
76. Zergizoglou R., Vignot P., Genie chim., 93, № 3, 75 (1965).
77. Гоникберг М. Г., Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, Изд. «Наука», 1968.

## 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 (II. 25)—(II. 27)] достигается определенным сочетанием химического и минералогического составов катализатора, а также оптимальной пористой его структурой. Она зависит также от технологических параметров процесса (см. гл. II).

Интенсивность работы  $I$  катализатора можно рассчитать по формулам

$$I = V_{\text{к}} C_{\text{п}} \rho_{\text{п}} \quad (\text{III. 1})$$

или

$$I = V_{\text{п}} C_{\text{и}} x \rho_{\text{п}} \beta \quad (\text{III. 2})$$

где  $V_{\text{к}}$ ,  $V_{\text{п}}$  — конечная (на выходе из слоя катализатора) и начальная (на входе в слой катализатора) объемные скорости газа, соответственно,  $\text{нм}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$  катализатора;  $C_{\text{п}}$  и  $C_{\text{и}}$  — концентрация продукта (на выходе из слоя катализатора) и основного исходного вещества (на входе в слой катализатора), соответственно, объемные доли;  $x$  — степень превращения основного исходного вещества, доли ед.;  $\rho_{\text{п}}$  — плотность чистого продукта,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\beta$  — коэффициент пересчета начальной объемной скорости в конечную, учитывающий изменение объема реакционной смеси в реакции.

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 (II. 10)—(II. 13)] имеет весьма большое значение для большинства каталитических процессов органической технологии, в которых термодинамически возможен ряд параллельных последовательных реакций. Выход необходимого (целевого) продукта

повышают 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. 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.

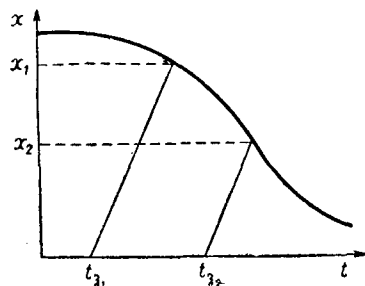


Рис. 17. Зависимость выхода продукта от температуры зажигания катализатора.

реакционной смеси в слое катализатора [см. также уравнения (II. 48) — (II. 53)].

Для адиабатических экзотермических процессов понижение температуры зажигания  $t_z$ , кроме экономии энергии на подогрев поступающего газа, позволяет повысить выход продукта  $x$  в данном слое катализатора (рис. 17) [1]. 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.

В эндотермических процессах температура на выходе из слоя катализатора должна быть выше температуры его зажигания. 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  $\Delta t$ , поэтому начальная температура газа  $t_n$  может быть меньше температуры зажигания  $t_z$  на величину  $\Delta t$

$$t_z - t_n = \Delta t = \frac{Q'_p x}{G \bar{c}} \quad (\text{III. 4})$$

где  $Q'_p$  — тепловой эффект реакции при полном превращении исходного вещества, поступающего в слой за единицу времени;  $G$  — количество молей основного исходного вещества, поступив-

уравнение адиабаты для экзотермических реакций выражает пропорциональность конечной температуры  $t_k$  на выходе из слоя катализатора и степени превращения основного исходного вещества  $x$  в данном слое

$$t_k = t_n + \lambda x \quad (\text{III. 3})$$

где  $t_n$  — начальная температура (на входе в слой катализатора);  $\lambda$  — коэффициент адиабатического разогрева

шего 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 для реакторов с неподвижным катализатором, где температура неизбежно меняется 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 [2—4]. Это типичные причины снижения активности катализатора.

*Рекристаллизация* твердых тел как с изменением химического состава кристаллов, так и с сохранением его заключается в образовании одних зерен тела за счет других и протекает особенно интенсивно в пластически деформированных телах (например, катализаторы, получаемые смешением компонентов с введением связующих добавок). Внешне рекристаллизация проявляется в изменении размеров и количества кристаллов. Движущей силой этого процесса считают уменьшение термодинамического потенциала катализатора в результате снижения суммарной поверхности границ между зернами или снятие искажений и напряжений в кристаллической решетке [5, 6]. Кинетика рекристаллизации характеризуется скоростью зарождения центров и линейной скоростью роста новых кристаллов. Значения этих величин зависят в первую очередь от чистоты твердого тела, степени его деформации и размера зерен [7—14]. Установлено, что чистые вещества рекристаллизуются особенно интенсивно. Малые количества примесей (иногда  $< 0,01\%$ ) могут уменьшать скорость рекристаллизации на несколько порядков [5, 7—10]. Влияние температуры на скорость зарождения и роста кристаллов при определенной степени деформации катализатора приближенно выражается уравнением Аррениуса.

Внешним признаком спекания катализатора является уменьшение размеров зерен, приводящее к сокращению пористости и увеличению плотности. 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.

Существует ряд теорий, количественно описывающих процесс спекания [5, 15—19]. Так, например, в работах Пинеса [19],



показано, как изменяется радиус поры  $r$  в случае твердожидкостного спекания

$$-\frac{dr}{d\tau} = \frac{2\sigma}{r^2} \cdot \frac{\delta^3}{k_B T} D \quad (\text{III. 5})$$

где  $\tau$  — время;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\delta$  — 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 ( $\Delta t$ ) 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, понижению активности контактной массы. В эндотермических 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) тепла непосредственно от слоя катализатора.

*Прочность* зерен катализатора должна обеспечивать его эксплуатацию в промышленном реакторе в течение нескольких лет [1, 2, 20]. 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 износостойчивость зерен при ударах и трении их друг о друга, о стенки реактора и теплообменных элементов.

Использование непрочного контакта приводит к разрушению последнего. При этом увеличивается объемная скорость, снижается выход продукта (увеличивается в фильтрующем и уменьшается во взвешенном слое), происходит засорение аппарата и коммуникаций катализаторной пылью, загрязнение ею готового продукта.

В зависимости от условий эксплуатации контактных масс используют различные показатели механической прочности (см. стр. 310—317). Катализаторы, предназначенные для работы в неподвижном слое, должны выдерживать нагрузку вышележащих слоев, а потому их механическая устойчивость определяется методом раздавливания.

*Износостойчивость* 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, тогда как истирание обычных (средних по прочности) гранул катализаторов неподвижного слоя составляют в условиях взвешивания  $> 10\%$  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. Ввиду сложности изложения процессы отравления катализаторов рассмотрены в отдельном разделе (см. ниже).

*Малая стоимость* катализатора — определяющий фактор как для неподвижного, так и для взвешенного слоя, несмотря на то, что стоимость израсходованного катализатора (потери его) составляют, как правило, лишь незначительную часть себестоимости продукта. Снижение себестоимости катализатора достигается, в основном, заменой дорогостоящих платины, серебра и других металлов, входящих в состав контактных масс, менее активными, но и более дешевыми окислами 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 [1].

*Сложный химический состав* обусловлен многочисленными требованиями, предъявляемыми к промышленным контактным массам. Катализаторы редко являются индивидуальными соединениями. Обычно они представляют собой смесь компонентов, дающих несколько кристаллических фаз. Такую смесь называют контактной массой, в ней одни вещества — собственно катализаторы, а другие служат модификаторами, активаторами или носителями [1, 20—23]. Катализаторы называют *смешанными*, если они содержат в соизмеримых количествах два или более компонентов, обладающих индивидуальной каталитической активностью для данной реакции.

Введение в состав контактной массы небольших количеств добавок, улучшающих свойства катализаторов называют *модифицированием*, а сами добавки *модификаторами* [1, 20]. Модификаторы служат, как правило, активаторами.

*Активаторы* или *промоторы* — вещества, которые сами по себе могут быть неактивными для данной реакции, но сильно повышают активность собственно катализатора. Механизм действия активаторов сложен, разнообразен и во многих случаях еще не полностью выяснен [1]. Активация может происходить вследствие химического взаимодействия активатора с каталитическим веществом, в результате чего образуется новое соединение повышенной активности. Активирующие добавки могут образовывать с катализатором твердые растворы; при этом повышается активность катализатора. В других композициях добавки увеличивают поверхность

каталитически активного вещества или повышает теплостойкость контактной массы.

Активаторы могут не только селективно ускорять процесс, но действуют и защитно, подавляя рост кристаллов и скорость побочных реакций, приводящих к уменьшению поверхности катализатора и связанному с этим уменьшению активности [24, 25]. Характерным примером такого защитного действия является влияние добавок  $\text{SiO}_2$  на спекание  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 2).

Таблица 2

Влияние добавок  $\text{SiO}_2$  на спекание  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Содержание $\text{SiO}_2$ , %	Температура, °C				
	500	600	700	800	900
	Размеры кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Å				
0	36	39	44	54	56
0,51	36	37	45	54	66
2,72	28	30	34	39	51
10,50	20	21	24	26	34

В некоторых случаях активаторы уменьшают прочность связи адсорбируемых реагентов с катализатором, облегчая перегруппировки и ускоряя каталитический процесс. Было найдено, например, что при восстановлении коричневого альдегида на платиновых катализаторах благоприятно действуют некоторые соли, предотвращая слишком прочную адсорбцию альдегида [22]. В других случаях активаторы облегчают десорбцию продукта. 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  над  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  максимально повышается при критической концентрации добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равной 2% [22].

Увеличение количества некоторых активирующих добавок нарушает активность катализатора или резко снижает селективность процесса (например, окислы переменной валентности в реакциях окисления углеводов) [20, 22, 24].

*Носители (трегеры)* — пористые термостойкие каталитически неактивные или малоактивные материалы, на которые осаждением, пропитыванием или другими методами наносят катализатор. При этом достигается тонкое диспергирование катализатора, экономия дорогих металлов, создаются большие удельные поверхности при размерах пор, близких к оптимальным, увеличивается термостойкость. Носитель может взаимодействовать с собственно-каталитическим веществом, повышая его активность. Химическое участие носителя в катализе пытаются объяснить, используя теорию поля лигандов [26—29].

При выборе носителя следует учитывать: 1) химический состав и степень дисперсности носителя; 2) физические свойства поверхности; 3) количество и концентрацию активных веществ, которые могут быть распределены на поверхности; 4) активную поверхность носителя и величину отношения количества атомов катализатора к числу атомов носителя [22].

Необходимый состав контактной массы в значительной степени определяется условиями протекания каталитического процесса (состав сырья, его влажность, посторонние примеси, температура процесса и др.).

### ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Отравление катализатора — это частичная или полная потеря активности под действием небольшого количества веществ, называемых контактными ядами [1, 2, 20, 22, 30—48]. Последние обычно поступают с исходной реакционной смесью, которую приходится тщательно очищать. Очистная аппаратура во многих производствах значительно более громоздка и обходится значительно 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* [20, 22].

#### 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 адсорбционном отравлении однородного катализатора (предельный случай) истинная  $E$  не меняется, а наблюдаемая может возрастать.

*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  $\text{SO}_2$  соединения мышьяка и другие яды энергично

адсорбируются или чисто химически связываются катализатором. При использовании в качестве форконтакта относительно дешевых катализаторов, например окиси железа, ядовитые примеси задерживаются в ней, и на основной контактный аппарат с высокоактивной массой подается очищенный газ.

Анализируя гиперболическую кривую отравления (рис. 18), можно заключить, что характер отравления меняется по мере увеличения количества поданного на катализатор яда [35, 38, 41].

Простейшим выражением степени отравления  $\gamma_0$  является соотношение констант скоростей на отравленном  $k_0$  и неотравленном  $k$  катализаторах [1].

$$\gamma_0 = \frac{k_0}{k} \quad (\text{III. 6})$$

На участке 1—2 (см. рис. 18), почти параллельном оси абсцисс

$$k_0/k = 1 \quad (\text{т. е. } k_0 = k) \quad \text{и} \quad A_0/A = 1 \quad (\text{т. е. } A = A_0) \quad (\text{III. 7})$$

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

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 [1, 33, 35, 38]

$$\frac{A_0}{A} = 1 - \alpha g \quad (\text{III. 8})$$

где  $\alpha$  — коэффициент отравляемости, который показывает долю занятой частицами яда активной поверхности катализатора, отнесенную к единице веса яда.

Такая линейная зависимость может быть объяснена тем, что молекула яда адсорбируется на активном центре, не воздействуя на соседние [48]. Скорость любой реакции  $u$ , в том числе и скорость «реакции» отравления катализатора, имеющей порядок  $n$ , равна

$$u = kC_{\text{я}}^n \quad (\text{III. 9})$$

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. 18) снижение значения  $k$  происходит по гиперболическому закону

$$\frac{A_0}{A} = \frac{\beta}{g^m} \quad (\text{III. 10})$$

Постоянные величины  $\beta$  и  $m$  находят экспериментально [35]. Так, для двух каких-либо точек гиперболы можно записать:

$$\begin{aligned} A_{03}g_3^m &= \beta \\ A_{04}g_4^m &= \beta \\ \hline \frac{A_{03}}{A_{04}} \left( \frac{g_3}{g_4} \right)^m &= 1 \end{aligned} \quad (\text{III. 11})$$

Откуда

$$m = \frac{\lg A_{04} - \lg A_{03}}{\lg g_3 - \lg g_4} \quad (\text{III. 12})$$

Зная величину  $m$ , по формуле (III. 11) можно определить  $\beta$ .

Постепенно кривая асимптотически приближается к горизонтальному участку, параллельному оси абсцисс, и

$$\frac{A_0}{A} = \frac{\beta}{g^m}; \quad \text{при } m \rightarrow 0 \quad \frac{A_0}{A} = \beta \quad (\beta \ll 1) \quad (\text{III. 13})$$

Высокую токсичность первых порций яда (отрезки кривой 2—3, 3—4 на рис. 18) 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 [33, 35, 38, 49].

При равномерной подаче яда и полном его поглощении катализатором кривые  $k = f(\tau)$  и  $A = f(\tau)$  подобны кривым  $k = f(g)$  и  $A = f(g)$ . На отравление влияет также температура, давление и метод изготовления контактов. Повышение температуры, как правило, снижает действие ядов, что отчетливо видно на рис. 19. Иногда контактный яд в очень малых количествах активирует катализатор. Так, анион  $\text{AsO}_3^{3-}$  в небольших дозах увеличивает активность платины по отношению к гидрированию коричной кислоты, а в больших количествах отравляет ее (рис. 20) [48].

Для расчета отравляемости катализаторов, кроме уравнения (III. 8), используют и другие выражения [1, 2, 35, 36]. Боресков, оценивая отравляемость катализаторов, применял формулу:

$$\alpha = \frac{2,3}{g} \lg \frac{k}{k_0} \quad (\text{III. 14})$$

Количество яда, достаточное для отравления катализаторов, как правило, чрезвычайно мало [37]. Так, для потери активности

никелевого катализатора в реакциях гидрирования достаточно присутствие цианистого водорода в соотношении 1 : 20000000, сероводорода 1 : 3000000, сулемы 1 : 2000000 [37]. Отравляемость катализатора увеличивается с уменьшением его удельной поверхности.

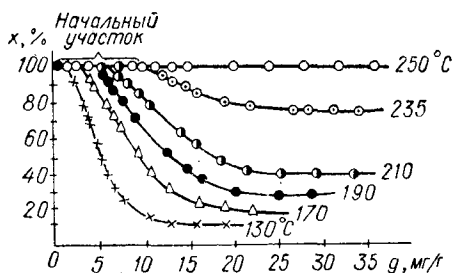


Рис. 19. Изменение степени превращения  $H_2S$  (x) от количества его (g), поданного на палладиевый катализатор, и температуры.

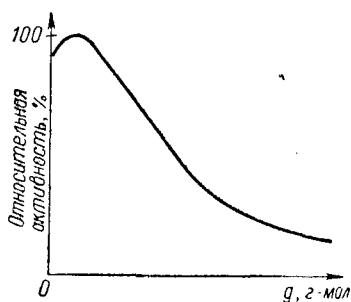


Рис. 20. Влияние аниона  $ASO_3^-$  (g) на активность платинового катализатора в процессе гидрирования коричневой кислоты.

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 [1, 20, 30, 36, 39]. Кроме того, с ростом поверхности контакта за счет тонкого распределения его по поверхности носителя чувствительность к отравлению уменьшается, а время, соответствующее начальному участку типичной кривой отравления, увеличивается (рис. 21) (1, 2, 30, 33, 35, 38, 41).

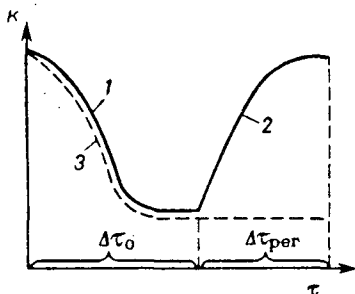


Рис. 21. Изменение константы скорости реакции во времени: 1—при обратимом отравлении; 2—при восстановлении активности (поступает без яда); 3—при необратимом отравлении;  $\Delta\tau_0$ —период отравления;  $\Delta\tau_{\text{рег}}$ —период регенерации активности.

Отравление, в основном, специфично. Каждый яд действует замедляюще, как правило, только в отношении одного катализатора и определенной реакции. При изменении компонентов реакции или условий ее проведения этот яд может оказаться безвредным.

Так, например, иод и сулема — сильные яды для разложения перекиси водорода на платиновом катализаторе, но они не снижают активности платины при каталитическом выделении водорода из водного раствора хлористого хрома [30]. При гидрировании бензола никель можно отравить тиофенолом, а при гидрировании форона он сохраняет активность [32].

Предполагается, что на поверхности никеля имеются три типа центров, специфичных для гидрирования этилена, бензола и нитробензола и соответственно отравляющихся этилсульфидом, тиофеном и сероводородом [32].

*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 окиси этилена, и избирательность катализатора, таким образом, повышается [20].

*Отравление может быть обратимым, необратимым, кумулятивным, благоприятствующим.*

*При обратимом отравлении* (см. рис. 21, кривая 1) активность катализатора снижается до определенного уровня, соответствующего концентрации ядовитой примеси, а затем, при дальнейшем увеличении времени отравления  $\tau_0$ , остается неизменной. После исключения яда из газовой смеси активность катализатора восстанавливается по кривой 2.

Кривая 3 соответствует *необратимому отравлению*. Веществ, необратимо отравляющих 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.

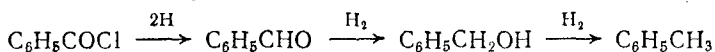
В некоторых случаях отравление катализатора обусловлено сорбционными и химическими процессами одновременно. Так, установлено, что при окислении сернистого ангидрида на ванадиевом катализаторе присутствие соединений мышьяка вызывает как необратимое (химическое), так и обратимое (сорбционное) отравление. Отравление в целом для этого случая относится к не полностью обратимому, т. е. после исключения яда (соединения мышьяка) из реакционной смеси активность катализатора восстанавливается лишь частично [36, 38, 42].

*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 контактными аппаратом можно устанавливать дополнительные форконтракты, действующие как сорбенты ядов.

Иногда яды не только снижают активность катализаторов, но и вообще нарушают некоторые его функции. В результате этого многостадийную реакцию можно остановить на какой-либо из промежуточных стадий. Такое отравление названо *благоприятствующим* [22, 43]. При гидрировании хлористого бензола над платиной в бензоле (через промежуточные стадии восстановления)



образуется лишь толуол:



Добавление к бензолу хинолина, обработанного серой, бромтиофена или тиохинантрена, т. е. введение яда, позволило остановить реакцию на стадии альдегида (с выходом 75—80% от теории) [22]. Следует отметить, что уже при изготовлении катализаторов в их состав целесообразно вводить вещества, отравляющие те активные центры катализатора, на которых происходят реакции, снижающие селективность. При изучении отравления катализаторов была установлена связь между токсичностью и молекулярным строением яда. Это явление Мэкстед назвал *якорным эффектом* [33]. При сравнении ядов, содержащих, например, ядовитый атом серы, оказалось, что токсичность яда, приходящаяся на 1 г-ат серы, тем больше, чем больше молекулярный вес соответствующего соединения серы [22, 44].

Механизм отравления связан с типом катализа и различен для электронного (гомолитического) катализа на полупроводниках и металлах и ионного (гетеролитического) катализа [20]. Наиболее сложен механизм отравления на металлических и полупроводниковых контактах [20, 22, 30, 32, 33, 43, 45]. Катализаторы полупроводникового типа более устойчивы к действию ядов, чем металлические [20]. 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 [20].

### Отравление в результате блокировки

Активность катализатора может уменьшаться не только при истинном отравлении, но и вследствие изменения структурных характеристик, 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) [50—55].

При блокировке, как правило, не меняется 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) [56, 57]. Так, например, катализатор крекинга нефти становится менее активным в результате спекания, которое существенно ускоряется, если прокаливание проводить в присутствии водяного пара [51, 58].

### 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. Так, в реакции синтеза аммиака на железном катализаторе кислород и его соединения ( $H_2O$ ,  $CO$ ) отравляют катализатор обратимо: при действии очищенной смеси  $N_2 + H_2$  яд вытесняется с активных центров и отравление снимается. Во-вторых, при химическом взаимодействии с реагентами яд может перейти в нетоксическую, слабо адсорбированную форму. Например, при разложении  $H_2O_2$  восстановление активности платины, отравленной окисью углерода, происходит выделяющимся при реакции кислородом, который окисляет адсорбированную  $CO$  до  $CO_2$ .

Регенерацию металлических контактов и, в частности, никелевого, производят промывкой щелочами, спиртом, кислотами и другими растворителями [59, 60]. Полную регенерацию отработанного катализатора осуществляют переплавкой. При этом органические примеси выгорают, а над расплавом собирается шлак, содержащий  $NiO$  и  $Al_2O_3$  [59, 61]. 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.

Для восстановления селективности и активности алюмосиликатного катализатора крекинга, покрытого металлами, последние предварительно переводят в легколетучую или легкорастворимую в воде форму, обрабатывая катализатор водными растворами минеральных и органических кислот, щелочей, различными газами [51, 62, 63]. Так как металлы концентрируются, в основном, на поверхности катализатора крекинга, то удалять их можно и путем истирания поверхностного слоя [51, 64, 65]. Предложены методы магнитной обработки катализатора [51, 66, 67].

Регенерацию катализаторов, потерявших активность вследствие блокировки поверхности при коксообразовании, производят выжиганием кокса кислородом воздуха при  $550-700^\circ C$ . Таким образом, регенерируется катализатор крекинга [68], проходя последовательно реактор, регенератор и транспортные линии. Так же восстанавливают серебряный катализатор на пемзе (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.

### ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КОНТАКТНЫХ МАСС И ЕЕ РОЛЬ В КАТАЛИЗЕ

Пористая структура является одной из основных характеристик катализатора. Как правило, твердые катализаторы (сорбенты) пронизаны лабиринтом пор, которые образуют внутреннюю поверхность, составляющую десятки и сотни квадратных метров на грамм катализатора.

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

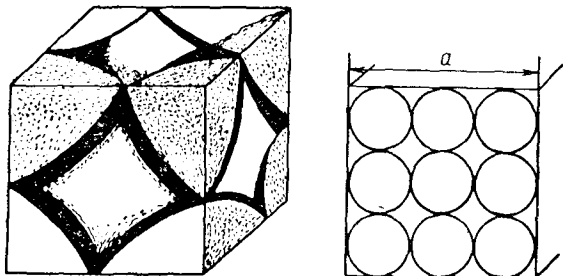


Рис. 22. Упаковка шаров с координационным числом 6.

Большинство адсорбентов и катализаторов по характеру макроструктуры можно разделить на *губчатые* и *ксерогели* [69, 70]. 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, обжиг) [69].

*Пористая структура ксерогелей* описывается глобулярной (корпускулярной) моделью, согласно которой твердое вещество состоит из соприкасающихся или сросшихся частиц; поры представляют собой пустоты между ними [69—79]. Глобулы, формирующие ксерогели, могут иметь ту или иную плотность упаковки, которая количественно характеризуется координационным числом, соответствующим числу касания каждой глобулы с окружающими [69, 72—74]. В смешанных структурах сочетаются оба вида пор. На рис. 22 показана идеальная глобулярная структура с координационным числом 6, построенная из шаров. Шары расположены по углам куба, а пора представляет собой полость между ними с ше-

стью «горлами» по сторонам куба [69]. В настоящее время, благодаря успехам электронной микроскопии и других методов исследования, установлено, что многие катализаторы имеют корпускулярное строение [56, 57, 80—98].

В случае сферических корпускул (глобул) одинакового радиуса (монодисперсная структура) внутренняя поверхность катализатора (поверхность всех глобул  $S_{п.г}$ ), содержащего  $n$  глобул в  $1 \text{ см}^3$ , равна [88]

$$S_{п.г} = 4\pi r_g^2 n \quad (\text{III. 15})$$

где  $r_g$  — радиус глобулы.

Относительный объем, занимаемый глобулами ( $v_g$ ), составляет  $1 - \varphi_{св}$ , где  $\varphi_{св}$  — свободный объем (относительный объем пор,  $\text{см}^3/\text{см}^3$ ), величина которого не зависит от размера сферических глобул и определяется способами упаковок.

Объем  $1 \text{ см}^3$  катализатора составит:

$$v = \frac{\frac{4}{3} \pi r_g^3 n}{1 - \varphi_{св}} \quad (\text{III. 16})$$

Внутренняя поверхность  $1 \text{ см}^3$  катализатора в этом случае равна:

$$S = \frac{4\pi r_g^2 n (1 - \varphi_{св}) \cdot 3}{4\pi r_g^3 n} = \frac{3(1 - \varphi_{св})}{r_g} \quad (\text{III. 17})$$

Таким образом, внутренняя поверхность глобулярного монодисперсного катализатора обратно пропорциональна радиусу глобул, т. е. она обратно пропорциональна эквивалентному радиусу пор, которые представляют собой зазоры между глобулами. Следовательно, скорость реакции  $u$  (без учета диффузионных сопротивлений) в расчете на единицу объема катализатора, как и удельная активность катализатора, пропорциональная его удельной поверхности  $S_{уд}$ , обратно пропорциональна среднему радиусу пор

$$u = a_1 S_{уд} = a_2 / r \quad (\text{III. 18})$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — размерные коэффициенты.

### 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. II), 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) [1, 2, 99—108].

Степень уменьшения концентрации реагентов от периферии к центру частицы (зерна) катализатора определяет величину эффективного использования внутренней поверхности (или его пор). Степень использования внутренней поверхности ( $\eta$ ), определяемая как отношение наблюдаемой скорости реакции ( $u'$ ) и скорости реакции ( $u$ ) при полном использовании внутренней поверхности, имеет специфическую функциональную зависимость от основных параметров пористости в различных областях протекания реакции. При этом удобной количественной мерой границ этих областей является безразмерный параметр  $\psi$ , равный

$$\psi = L \left[ \frac{3(1 - \varphi_{св})}{\varphi_{св} D_э r_r} \cdot \frac{u_S}{C} \right]^{0,5} \quad (III. 19)$$

где  $L$  — расстояние от периферии до центра зерна, м;  $D_э$  — эффективный коэффициент диффузии в порах, м<sup>2</sup>/ч;  $u_S$  — скорость реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора (соответствует удельной каталитической активности), моль/(м<sup>2</sup>·ч);  $C$  — концентрация основного компонента у поверхности зерна катализатора, моль/м<sup>3</sup>.

При  $\psi < 0,5$  процесс идет в кинетической области и степень использования внутренней поверхности близка к 1. 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  $\psi$ , а эффективная глубина ( $L_э$ ) проникновения реагентов в пористое зерно для реакции  $n$ -го порядка выражается соотношением [99, 109]:

$$L_э = \sqrt{\frac{D_э}{kC^{n-1}}} \quad (III. 20)$$

С ростом скорости реакции глубина проникновения реагентов уменьшается. Степень использования внутренней поверхности катализаторов ( $\eta$ ) для ряда процессов представлена ниже [101, 103]:

	$\eta$ , %
Окисление NH <sub>3</sub> на окисно-кобальтовом катализаторе (проволочная сетка) . . . . .	1,5
Окисление SO <sub>2</sub> на ванадиевом катализаторе БАВ при степенях превращения:	
0,20 (465 °С) . . . . .	33,5
0,20 (575 °С) . . . . .	26,6
0,98 (466 °С) . . . . .	90,0
Конверсия СО при 450 °С (таблетки катализатора размером 10×12 мм) . . . . .	68
Синтез NH <sub>3</sub> при 300 кгс/см <sup>2</sup> и 470 °С, относительный выход 0,42 (катализатор дробленый с размерами частиц 6—7 мм) . . . . .	81
Синтез СН <sub>3</sub> ОН при 250 кгс/см <sup>2</sup> и 380 °С (таблетки катализатора размером 8×10 мм) . . . . .	45

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

$$u = kC^n \quad (\text{III. 21})$$

Когда скорость реакции намного превосходит скорость подвода реагентов, макроскопическая кинетика определяется процессами транспорта и не отражает истинной скорости реакции на поверхности, ее зависимости от температуры, концентрации и других параметров.

Скорость процесса *во внутридиффузионной области* выражается в виде [33, 99, 101]

$$u' = \gamma S^* C^{n'} \sqrt{D_3 k} \quad (\text{III. 22})$$

где  $\gamma$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от порядка реакции и обычно мало отличающийся от 1;  $S^*$  — внешняя поверхность зерна (условно считается плоской);  $D_3$  — эффективный коэффициент диффузии.

Во внутридиффузионной области порядок процесса  $n$  изменяется и в ряде случаев становится  $n'$ :

$$n' = \frac{n+1}{2} \quad (\text{III. 23})$$

Порядок процесса обычно смещается к первому.

Очевидно, что для пористых материалов существенны внутридиффузионные торможения.

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

*Переход от внешнедиффузионной области во внутридиффузионную* или кинетическую связан с линейной скоростью подаваемых реагентов  $\omega$ . На рис. 23 можно видеть, как влияет эта скорость на величину  $u$  в каждой области протекания процесса. В области внешней диффузии (участок I) увеличение  $\omega$  ускоряет процесс; участок CD параллелен оси абсцисс и соответствует внутридиффузионной или кинетической области. Далее по мере роста линейной скорости увеличивается перемешивание, снижается  $\Delta C$  и понижается  $u$ . Наконец, после точки E наступает полное перемешивание, и гидродинамика процесса перестает быть связанной с его кинетикой.

*Внутридиффузионную область* протекания процесса, в свою очередь, можно разделить на три участка, определяемые соотношением  $2r/\lambda$ , где  $r$  — радиус пор;  $\lambda$  — длина свободного пробега молекулы.

*Область диффузии Кнудсена* [78, 103, 110] соответствует неравенству  $2r/\lambda < 1$ . Следовательно длина свободного пробега молекулы

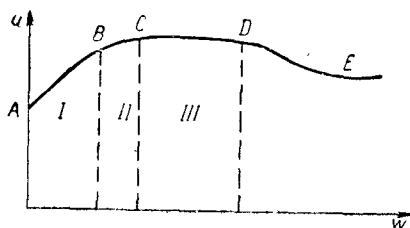


Рис. 23. Влияние линейной скорости подаваемых реагентов на скорость процесса.

Области: I — внешнедиффузионная; II — переходная; III — внутридиффузионная или кинетическая.

больше среднего размера пор. Так, например, при давлении 1 кгс/см<sup>2</sup> средняя длина свободного пробега молекул диаметром 2 Å составляет  $\sim 10^3$  Å. Ряд контактных масс имеет поры радиусом  $< 10^2$  Å (катализаторы крекинга) и для них проникновение таких молекул определяется закономерностями, описанными в работе [110]. Число молекул, проникающих вдоль капилляра, линейно уменьшается по его длине. Коэффициент диффузии в этой области ( $D_K$ ) определяется выражением

$$D_K = \frac{2}{3} \bar{u} r \quad (\text{III. 24})$$

где  $\bar{u}$  — средняя максвелловская скорость  $\left( \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \right)$ .

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

$$D_K = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8R}{\pi}} \cdot r \sqrt{\frac{T}{M}} \approx 9,7 \cdot 10^3 r \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{III. 25})$$

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:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{u} \quad (\text{III. 26})$$

Численные значения коэффициента молекулярной диффузии находят опытным путем или же определяют по полуэмпирическим зависимостям [см. уравнения (II. 16) — (II. 19)] [111, 112]. Таким образом, когда средний пробег молекулы в газовой фазе велик по сравнению с радиусом поры, то коэффициент диффузии задается потоком Кнудсена [уравнения (III. 24), (III. 25)]; если же  $\lambda < 2r$ , то происходит молекулярная диффузия.

Целесообразно иметь общее уравнение, показывающее связь между диффузией Кнудсена и обычной диффузией. В работах Уилера [33] приводятся полуэмпирические уравнения для определения эффективного коэффициента диффузии:

$$D_{\text{э}} = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda (1 - e^{-2r/\lambda}) \quad (\text{III. 27})$$

$$D_{\text{э}} = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda \left( \frac{2r/\lambda}{1 + 2r/\lambda} \right) \quad (\text{III. 28})$$

Эти формулы следует применять при соизмеримости  $r$  и  $\lambda$ . Они переходят в уравнение (III. 24), когда  $r \ll \lambda$  и в уравнение (III. 26), когда  $r \gg \lambda$ .

Третий вид перемещения реагентов внутри пор — скольжение молекул вдоль их стенок, называемое *фольмеровской диффузией* или *стефановым потоком* [103, 113]. Как правило, другие виды диффузии

идут быстрее, а потому фольмеровская диффузия не лимитирует реакцию.

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

Основные качественные характеристики областей процесса представлены в табл. 3. Следует заметить, что сочетание тех или иных внешних и внутренних областей процесса не равновероятно. Так, например, 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 торможения. 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.

Таблица 3

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		
	внутрикинетическая	внутренняя переходная	внутридиффузионная
$u_{\text{реак}} \ll$ $\ll u_{\text{внешн. дифф.}}$ $C \approx c$	$u_{\text{реак}} \ll$ $\ll u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \approx c_v; C \approx c_v$	$u_{\text{реак}} \approx$ $\approx u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c > c_v; C > c_v$	$u_{\text{реак}} \gg u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \gg c_v (c_v = c_c \rightarrow 0);$ $C \gg c_v$
$u_{\text{реак}} \approx$ $\approx u_{\text{внешн. дифф.}}$ $C > c$	$u_{\text{реак}} \ll$ $\ll u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \approx c_v; C > c_v$	$u_{\text{реак}} \approx$ $\approx u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c > c_v; C \gg c_v$	$u_{\text{реак}} \gg u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \gg c_v (c_v \approx c_c \rightarrow 0);$ $C \gg c_v$
$u_{\text{реак}} \gg$ $\gg u_{\text{внешн. дифф.}}$ $C \gg c$	$u_{\text{реак}} \ll$ $\ll u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \approx c_v; C \gg c_v$	$u_{\text{реак}} \approx$ $\approx u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c > c_v; C \gg c_v$	$u_{\text{реак}} \gg u_{\text{внутр. дифф.}}$ $c \gg c_v (c_v \approx c_c \rightarrow 0)$ $C \gg c_v$

Примечание.  $C, c$  — концентрации реагентов в объеме газового потока и на поверхности зерна, соответственно;  $c_v$  и  $c_c$  — концентрации реагентов в глубине пор и в центре зерна, соответственно.

Скорость каталитического процесса, отнесенная к единице объема катализатора с учетом степени использования внутренней поверхности, составит [88]

$$u = u_s \cdot S_{уд} \cdot \eta \quad (\text{III. 29})$$



где  $u_s$  — скорость процесса, отнесенная к единице поверхности катализатора (удельная каталитическая активность в кинетической области);  $S_{уд}$  — удельная поверхность;  $\eta$  — степень использования внутренней поверхности.

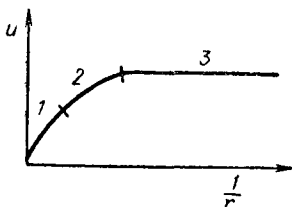
### Сравнение активности моно-, би- и мультidisперсных катализаторов

Как уже указывалось, в кинетической области степень использования внутренней поверхности составляет  $\sim 1$ , а скорость реакции (для монодисперсных структур)

$$u \approx \frac{1 - \Phi_{св}}{r_r} \approx \frac{\Phi_{св}}{r_r} \approx \frac{\Phi_{св}}{r} \quad (III. 30)$$

т. е. скорость реакции, отнесенная к единице объема зерна, обратно пропорциональна радиусу глобул (или пор).

Во внутридиффузионной области



$$\eta \approx \frac{1}{\psi} \quad (III. 31)$$

Тогда, с учетом  $S = \frac{3(1 - \Phi_{св})}{r_r}$  имеем:

$$u = \frac{1}{L} \left[ \frac{3(1 - \Phi_{св}) u_s C \Phi_{св} D_\varepsilon}{r_r} \right]^{0,5} \quad (III. 32)$$

Рис. 24. Влияние размера пор на каталитическую активность, отнесенную к единице объема зерна монодисперсного катализатора.

Во внутридиффузионной области при молекулярной диффузии, где  $D$  не зависит от  $r_r(r)$  [88],

$$u \approx \frac{\Phi_{св}}{r_{0,5}} \approx \frac{\Phi_{св}}{r^{0,5}} \quad (III. 33)$$

а при течении Кнудсена, когда величина  $D_K$  пропорциональна  $r_r(r)$ , скорость реакции не зависит от радиуса пор.

На рис. 24 представлена зависимость активности монодисперсного катализатора от размера пор [88]. Первая часть кривой, где наблюдается практически обратно пропорциональная зависимость (1), характеризует кинетическую область; участки кривой 2 и 3 описывают зависимость скорости реакции в области молекулярной и кнудсеновской диффузии, соответственно. По мере уменьшения радиуса пор возрастает скорость процесса до тех пор, пока не вступают в силу диффузионные торможения, когда падение степени использования поверхности начинает компенсировать эффект увеличения ее при уменьшении радиуса пор. В области диффузии Кнудсена наступает 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.

С целью увеличения степени использования внутренней поверхности был предложен *бидисперсный катализатор*, где транспорти-

ровка реагентов и продуктов реакции, в основном, осуществляется через крупные поры [2, 88, 108, 114]. Зерно такого катализатора образовано частицами радиусом  $R_1$ , которые, в свою очередь, состоят из глобул радиусом  $R_2$ . Размер крупных пор — транспортных каналов — должен превышать длину свободного пробега молекул, диффундирующих в глубь зерна.

Увеличение скорости реакции, благодаря переходу к бидисперсной структуре, при одинаковом размере первичных частиц  $R_1$  и зерен катализатора (если в обоих случаях процесс протекает во внутридиффузионной области) выразится соотношением

$$\frac{u_6}{u_m} = \left[ \frac{D_2 v_2 (1 - v_2)}{D_1 v_1} \right]^{0,5} \quad (\text{III. 34})$$

где  $u_6$ ,  $u_m$  — скорости реакции в катализаторе бидисперсной и монодисперсной структуры, соответственно;  $D_1$ ,  $D_2$  — коэффициенты диффузии между крупными и вторичными глобулами, соответственно;  $v_1$ ,  $v_2$  — доли свободного объема между крупными и вторичными глобулами, соответственно.

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 [1, 115, 116] (табл. 4).

Таблица 4

**Характеристика пористой структуры некоторых катализаторов**

Катализатор	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Поверхность, м <sup>2</sup> /г	Радиус пор, Å
Алюмосиликатный для крекинга . . . . .	0,4—0,5	300—500	15—100
Оксид алюминия . . . . .	0,4	150—200	20—100
Никелевый для гидрирования . . . . .	0,3	200—250	15—200
Железный для синтеза NH <sub>3</sub> . . . . .	0,3	7—10	200—1000
Ванадиевый на бариево-алюмосиликатном носителе для окисления SO <sub>2</sub> (после насыщения) . . . . .	0,4—0,5	8—10	700—1000
Ванадиевый на алюмосиликатном носителе для окисления SO <sub>2</sub> в кипящем слое . . . . .	0,35—0,45	8—15	500—800
Окисно-железный для окисления SO <sub>2</sub>	0,3—0,4	3—5	2000—4000

Из рассмотренных данных табл. 4, а также опыта авторов по формированию и изучению пористой структуры ванадиевого

катализатора КС для окисления сернистого ангидрида, становится очевидным целесообразность построения еще одной, на наш взгляд, наиболее реалистичной модели мультидисперсного катализатора [117].

В процессе синтеза такого катализатора, как правило, образуется непрерывный спектр размеров пор, однако большая их часть группируется вокруг какого-либо наиболее вероятного эквивалентного радиуса, который обычно принимают за основную количественную характеристику пористой структуры. Относительно именно этого радиуса пор (в условиях мультидисперсной структуры) может существовать понятие оптимального, обеспечивающего наивысшую скорость реакции. Наличие пор различного радиуса позволяет

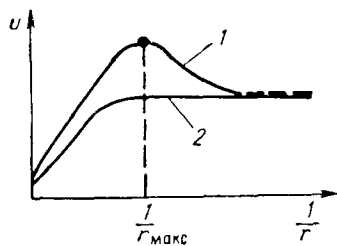


Рис. 25. Влияние наиболее вероятного радиуса пор на скорость реакции при использовании мультидисперсного (кривая 1) и монодисперсного (кривая 2) катализаторов.

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 использова-

ния поверхности снижение активности будет обусловлено уменьшением величины поверхности.

На рис. 25 представлена зависимость скорости реакции от вероятного радиуса пор как для мультидисперсного (кривая 1), так и для монодисперсного (кривая 2) катализаторов. Кривая 1 пройдет через максимум  $r_{\max}$ , границы кинетической области будут значительно расширены, если через крупные каналы беспрепятственно осуществляется транспортировка реагентов. А далее, когда во всем диапазоне пор уменьшается количество последних, снимающих диффузионное торможение, кривая 1 опускается до уровня кривой 2, где влияние роста поверхности уравновешивается ухудшением диффузии.

Примером мультидисперсного катализатора может служить износостойчивый ванадиевый катализатор КС для окисления сернистого ангидрида во взвешенном слое [89—94]. В табл. 5 и на рис. 26 и 27 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 группируется около значения 1000 Å, которые считаются наиболее оптимальными при окислении

## Структурные характеристики ванадиевого катализатора КС

$r_i \cdot 10^{-3}$	$v_{уд. i} \cdot 10^3$ $\frac{см^3}{г}$	$v_{уд. i} \cdot \%$	$\Delta r_i \cdot \text{Å} \cdot 10^{-3}$	$\Delta v_{уд. i} \cdot 10^3$ $\frac{см^3}{г}$	$\frac{\Delta v_i}{\Delta r_i} \cdot 10^3$ $\frac{см^3}{г \cdot \text{Å}}$	$\left( \frac{\Delta v_i}{\Delta r_i} \right) : \left( \frac{\Delta v_i}{\Delta r_i} \right)_{\text{макс}}$ , %	$\Delta S_{уд. i}^*$ $\text{м}^2/(\text{г} \cdot \text{Å})$	$\Delta S_{уд. i} \cdot \text{отн} \cdot \%$	$\frac{\Delta S_{уд. i} \cdot \text{отн}}{\Delta r_i}$ , %	$\frac{\Delta S_{уд. i} \cdot \text{отн}}{\Delta r_i} : \left( \frac{\Delta S_{уд. i} \cdot \text{отн}}{\Delta r_i} \right)_{\text{макс}}$ , %	$S_{уд. i} \cdot \text{отн} \cdot \%$	$\frac{r_i + r_{i+1}}{2}$ $\text{Å} \cdot 10^{-3}$
206	1,78	0,6	56	1,06	$1,9 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	0,6	$9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	—	178
150	2,84	0,9	32	0,72	$2,25 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	0,5	$8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	—	134
118	3,56	1,15	20,5	0,74	$3,5 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	0,7	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	—	108
97,5	4,3	1,4	14,3	0,88	$6 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	1,0	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$10,7 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	—	90,4
83,2	5,18	1,7	10,2	0,17	$1,7 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	0,2	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	—	78,1
73,0	5,35	1,7	8,8	0,15	$1,7 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	0,2	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	—	68,6
64,2	5,5	1,8	5,0	0,16	$3,2 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	0,3	$5 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	—	61,7
59,2	5,66	1,8	6,0	0	0	< 0,1	0	0	0	< 0,1	0,1	46,2
33,2	5,66	1,8	6,1	0,11	$2,3 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	0,5	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-7}$	< 0,1	0,1	30,15
27,1	6,8	2,20	20,4	0,50	$2,45 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	3,0	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,45 \cdot 10^{-7}$	< 0,1	0,13	16,9
6,7	7,3	2,35	1,75	0	0	< 0,1	0	0	0	< 0,1	0,14	5,8
4,95	7,3	2,35	1,4	0,50	$36 \cdot 10^{-8}$	< 0,1	11,8	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,285 \cdot 10^{-5}$	< 0,1	0,14	4,25
3,56	7,8	2,5	2,32	0	0	< 0,1	0	0	0	< 0,1	0,16	2,4
1,235	7,8	2,5	0,487	3,8	$780 \cdot 10^{-8}$	0,1	384	0,5	$1,025 \cdot 10^{-3}$	0,4	0,16	0,991
0,748	11,6	3,7	0,371	23,9	$64,5 \cdot 10^{-5}$	100	42 500	64,8	$174,5 \cdot 10^{-3}$	67,8	0,66	0,562
0,377	250,6	81,0	0,125	35,0	$28 \cdot 10^{-5}$	43,5	11 150	17,0	$136 \cdot 10^{-3}$	53,0	65,46	0,314
0,252	285,0	92,0	0,063	23,5	$37,5 \cdot 10^{-5}$	58,2	10 650	16,2	$257 \cdot 10^{-3}$	100	82,46	0,220
0,189	308,5	99,6	0,038	1,50	$3,95 \cdot 10^{-5}$	6,1	883	1,34	$35,6 \cdot 10^{-3}$	13,8	98,66	0,17
0,151	310,0	100									100	

сернистого ангидрида. Катализатор состоит из квазиглобул различной величины (рис. 28). В результате касаний таких первичных частиц и образуются поры, которые, в свою очередь, создают определенную работающую поверхность. Несмотря на введенное нами понятие мультidisперсности, позволившее выявить причину оптимальной пористости, допустимо с приемлемой точностью пользоваться соотношением, связывающим различные параметры так же, как для монодисперсных структур.

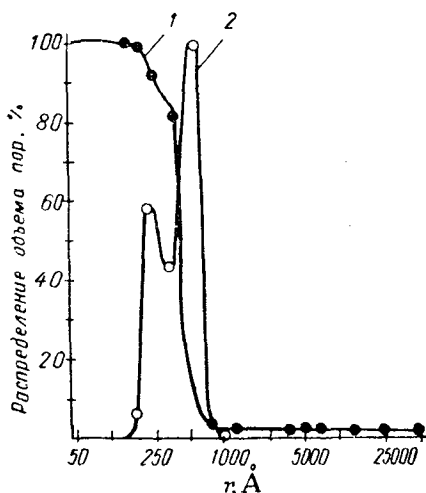


Рис. 26. Интегральное (кривая 1) и дифференциальное  $\left[ \left( \frac{\Delta v}{\Delta r} \right) : \left( \frac{\Delta v}{\Delta r} \right)_{\text{макс}} \right]$  (кривая 2) распределение объема пор катализатора КС по радиусам.

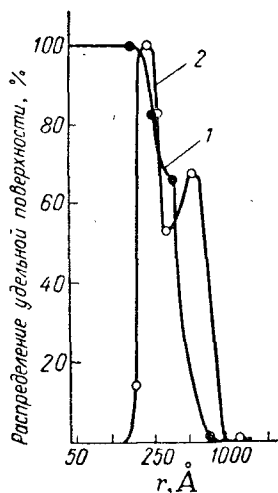


Рис. 27. Интегральное (кривая 1) и дифференциальное  $\left[ \left( \frac{\Delta S_{\text{уд}}}{r} \right) : \left( \frac{\Delta S_{\text{уд}}}{r} \right)_{\text{макс}} \right]$  (кривая 2) распределение удельной поверхности катализатора КС по радиусам.

*Расчеты*, связывающие отдельные элементы структуры, были проведены с целью ее описания и определения координационного числа износостойчивого ванадиевого катализатора КС [94]. При этом полагали, что при любой плотности упаковки для монодисперсной структуры удельный объем пор не зависит от размера глобул, т. е. размера пор. Если структура мультidisперсна, 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 рассчитать распределение (относительное) внутренней поверхности пор также по радиусам.

Для практически монодисперсной глобулярной структуры можно допустить, что все поры имеют одинаковую величину 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  $r_i = 300\,000 \text{ \AA}$  до  $r_i$ . Тогда объем пор, приходящийся на интервал  $r_{i-1}$  до  $r_i$ , составит:

$$\Delta v_i = v_{уд. i} - v_{уд. i-1} \quad (\text{III. 35})$$

Удельная поверхность пор этого же интервала радиусов

$$\Delta S_{уд. i} = \frac{\Delta v_{уд. i}}{\frac{r_i + r_{i-1}}{2}} \cdot \kappa \quad (\text{III. 36})$$

где  $\kappa$  — коэффициент пропорциональности, определяемый видом упаковки.

Для получения относительно распределения поверхности по радиусам  $\Delta S_{уд. i}$  отн сначала определим:

$$\sum_i \Delta S_{уд. i} = \kappa \sum_i \frac{\Delta v_{уд. i}}{\frac{r_i + r_{i-1}}{2}} \quad (\text{III. 37})$$

а затем

$$\begin{aligned} \Delta S_{уд. i} \text{ отн} &= \frac{\Delta S_{уд. i}}{S_{уд}} \cdot 100\% = \\ &= \frac{\frac{\Delta v_{уд. i}}{\frac{r_i + r_{i-1}}{2}} \cdot \kappa}{\kappa \cdot \sum_i \frac{\Delta v_{уд. i}}{\frac{r_i + r_{i-1}}{2}}} = \frac{\Delta v_{уд. i}}{r_i + r_{i-1}} = \frac{v_{уд. i} - v_{уд. i-1}}{r_i + r_{i-1}} \end{aligned} \quad (\text{III. 38})$$

Возможны, как известно [69, 96], различные способы упаковки. По результатам обработки экспериментальных данных и расчетам, структура катализатора КС отвечает упаковке, в которой

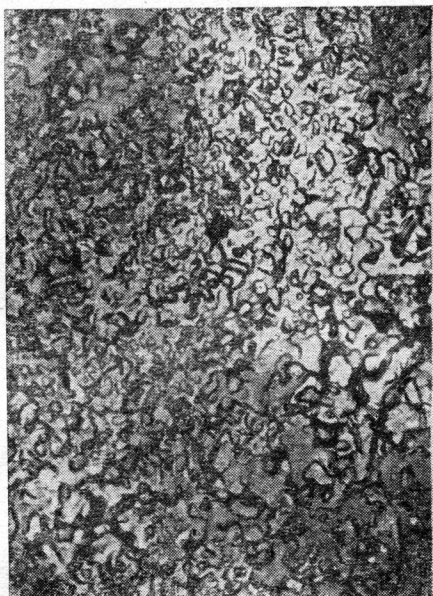


Рис. 28. Электронная микрофотография реплики со скола образца катализатора КС. Увеличение 15000.

превалирует координационное число 6. Рассмотрим образец пористого вещества глобулярной структуры в виде куба со стороной  $a$  (см. рис. 22). Если  $g$  число глобул, укладываемое вдоль стороны куба  $a$ , то радиус глобулы будет

$$\frac{a}{2g} \quad (\text{III. 39})$$

а радиус поры

$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4g} \quad (\text{III. 40})$$

Поверхность пор в объеме куба составит

$$\sum S = S_r n_r \quad (\text{III. 41})$$

где  $S_r$  — поверхность одной глобулы;  $n_r$  — число глобул в кубе.

Для рассматриваемой структуры

$$S_r = 4\pi \left(\frac{a}{2g}\right)^2 = \frac{\pi a^2}{g^2} \quad (\text{III. 42})$$

$$n_r = g^3 \quad (\text{III. 43})$$

$$\sum S = \pi a^2 g \quad (\text{III. 44})$$

Масса вещества в объеме куба

$$\sum m = m_r n_r \quad (\text{III. 45})$$

где  $m_r$  — масса одной глобулы.

Если  $\rho$  — истинная плотность вещества, то

$$\sum m = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2g}\right)^3 \rho g^3 = \frac{1}{6} \pi a^3 \rho \quad (\text{III. 46})$$

Из найденных зависимостей получаем величину удельной поверхности, отнесенную к единице веса

$$S_{\text{уд}} = \frac{\sum S}{\sum m} = \frac{\pi a^2 g}{\frac{1}{6} \pi a^3 \rho} = \frac{f}{\frac{a\sqrt{2}}{4g}} = \frac{f}{r} \quad (\text{III. 47})$$

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

Удельный объем пор, отнесенный к единице массы, составит:

$$v_{\text{уд}} = \frac{\sum \Phi_{\text{св}}}{\sum m} \quad (\text{III. 48})$$

Здесь объем пор куба

$$\sum \Phi_{\text{св}} = v_{\text{об}} - \sum v_r \quad (\text{III. 49})$$

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

Таким образом

$$\sum \varphi_{\text{св}} = a^3 - \frac{4}{3} \pi \left( \frac{a}{2g} \right)^3 g^3 = a^3 \left( 1 - \frac{\pi}{6} \right) \quad (\text{III. 50})$$

и

$$v_{\text{уд}} = \frac{a^3 \left( 1 - \frac{\pi}{6} \right)}{\frac{1}{6} \pi a^3 \rho} = \frac{6 - \pi}{\pi \rho} \quad (\text{III. 51})$$

Часто значения удельных поверхностей и объемов удобно относить к единице объема катализатора. Тогда формулы (III. 47) и (III. 48) при данном способе упаковки примут вид:

$$S'_{\text{уд}} = \frac{\pi \sqrt{2}}{4r} \quad (\text{III. 52})$$

$$v'_{\text{уд}} = 1 - \frac{\pi}{6} \quad (\text{III. 53})$$

Следовательно, удельная поверхность зерна практически монодисперсной глобулярной структуры обратно пропорциональна радиусу, а удельный объем для данного конкретного материала постоянен [69, 71, 81, 88, 94, 97].

Константы, характеризующие  $f = S'_{\text{уд}} r = \frac{3}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$  и  $v_{\text{уд}} = \frac{6 - \pi}{\pi \rho}$ , зависят только от истинной плотности для структуры, формируемой таким образом.

На рис. 29 представлена экспериментально полученная зависимость удельной поверхности от вероятного радиуса пор для износостойчивого ванадиевого катализатора. Опытные данные наглядно подтверждают обратную пропорциональность между величиной удельной поверхности и вероятным радиусом пор. Для нее справедливо соотношение:

$$\lg S_{\text{уд}} = \lg q - \lg r \quad (\text{III. 54})$$

В системе прямоугольных координат  $\lg r - \lg S_{\text{уд}}$  при равенстве масштабов по осям уравнение (III. 54) выразится прямыми, наклоненными под углом  $45^\circ$  к оси  $\lg r$ , зависящими от параметра  $q$  (отсекают на осях абсцисс и ординат отрезки, равные  $\lg q$ ) (см. рис. 29).

Полученные экспериментальные значения  $q$  и  $v_{\text{уд}}$  близки к расчетным для координационного числа 6. Совпадение расчетных данных с экспериментальными свидетельствует о том, что такой подход к рассмотрению структуры мультidisперсного катализатора вполне обоснован. Таким образом перед нами структура, представленная набором пор различных радиусов, обеспечивающая максимум

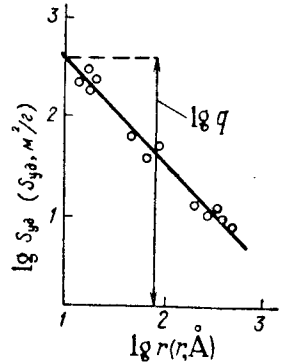


Рис. 29. Зависимость удельной поверхности от вероятного радиуса пор.



активности, расчеты характеристик которой можно производить так же как для монодисперсной по определяющему размеру пор.

Для отличных от вышеперечисленных экспериментально получающихся значений  $q_{\text{эксп}}$  и  $v_{\text{уд.эксп}}$  нужно строить иные структурные модели. В случае цилиндриканальной структуры удельный объем пор определяется следующим образом. Суммарный объем пор в кубе вещества со стороной  $a$  (рис. 30), пронизанном цилиндрическими порами, составит

$$\Phi_{\text{св}} = \left(\frac{a}{g'}\right)^2 \frac{\pi}{4} g'^2 a = \frac{\pi}{4} a^3 \quad (\text{III. 55})$$

где  $g'$  — число пор вдоль стороны куба.

Масса вещества в объеме куба равна

$$\sum m = \left(a^3 - \frac{\pi}{4} a^3\right) \rho \quad (\text{III. 56})$$

а удельный объем пор, отнесенный к единице веса:

$$v_{\text{уд}} = \frac{\pi}{(4 - \pi)} \rho \quad (\text{III. 57})$$

При подборе оптимальной пористой структуры необходимо учитывать размер зерен катализатора. На рис. 31 показана зависи-

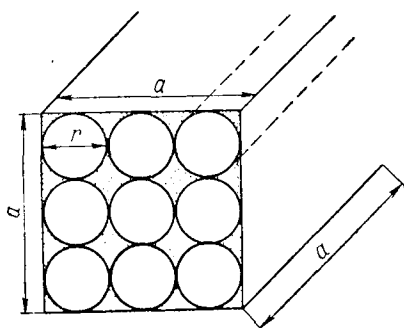


Рис. 30. Схема цилиндриканальной структуры.

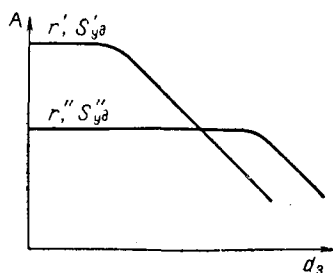


Рис. 31. Зависимость активности катализатора от размера зерен при разных размерах пор ( $r' < r''$ ;  $S'_{\text{уд}} > S''_{\text{уд}}$ ).

мость каталитической активности от размера зерен катализатора при разной пористости [1]. Горизонтальные участки соответствуют кинетической области, наклонные — внутридиффузионной. При малых размерах зерен, характерных для кипящего слоя, катализ протекает в кинетической области. Увеличение размера зерен быстрее приводит к внутридиффузионным торможениям для мелкопористых катализаторов ( $r'$ ), чем для крупнопористых ( $r''$ ).

Во взвешенном слое выбор размера частиц при ведении реакции может базироваться на данных рис. 31. В отличие от взвешенного

гидравлическое сопротивление неподвижного слоя катализатора резко увеличивается с уменьшением размера зерен, что так же необходимо дополнительно учитывать.

### Методы создания пористой структуры

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 [69, 87, 88, 93, 94, 96, 118, 119]. Проблема получения катализатора с заданной пористой структурой может быть сведена к образованию первичных частиц нужного размера и 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 [84, 120—122].

*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 отдельная стадия влияет на формирование структуры готового катализатора [123—128]. Величина поверхности контактов на силикатной основе зависит от концентрации и рН золя  $\text{SiO}_2$ . При увеличении рН от 1 до 7—8 поверхность образцов, осажденных при определенном рН и 20 °С, уменьшается от 900 до 30—40 м<sup>2</sup>/г (рис. 32) [124]. На величину поверхности существенно влияет также рН промывных вод [124—127, 129]. 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 окиси металлов [130, 131], которые получают в результате термического разложения кристаллизующихся гидроокисей. На величину поверхности бинарных окисных катализаторов оказывает влияние их химический состав. При совместном осаждении двух гидроокисей степень дисперсности компонентов смеси значительно выше, чем при осаждении чистых веществ [132, 133].

Регулировать пористую структуру можно также при синтезе катализаторов методом «склеивания» исходного материала.

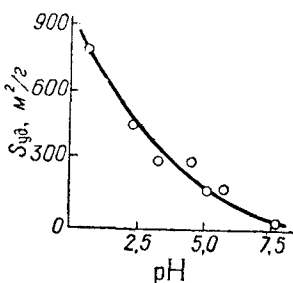


Рис. 32. Влияние рН суспензии на величину поверхности ксерогеля  $\text{SiO}_2$ .

пронизанного тонкими порами. Таким путем могут быть получены бидисперсные образцы [88, 134].

*Катализаторы нанесенного типа получили широкое распространение.* Для таких катализаторов 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 [56, 135, 136]. Так, при прокаливании и обработке паром можно изменить пористую структуру алюмосиликатов [136—142]. 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 меняется. 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 [136, 143, 144]. И, наконец, для создания заданной пористой структуры пригоден метод физико-химического модифицирования исходной «жесткой» структуры носителя под действием соединений ванадия [89—94, 145—152].

Указанный метод состоит в том, что носитель (сорбент) растворяется в расплаве ванадатов щелочных металлов, меняя при этом свою макроструктуру. Это было установлено при создании износостойчивого ванадиевого катализатора КС для окисления сернистого ангидрида во взвешенном слое. Этот катализатор был получен путем пропитки носителя — алюмосиликатного катализатора крекинга — раствором солей ванадия с последующей его термической обработкой [89—94, 147—149, 153]. Как известно, алюмосиликатный катализатор крекинга — материал, имеющий вполне определенную, сформировавшуюся глобулярную пористую структуру [84, 122]. Радиус большинства пор составляет единицы и десятки ангстрем. 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 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 (рис. 33) и температуры прокаливания (рис. 34) непрерывно увеличивается

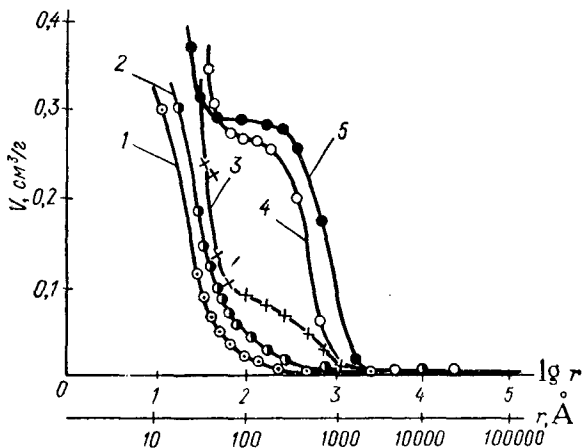


Рис. 33. Зависимость структуры пропитанного и прокаленного ( $t = 650^\circ\text{C}$ ) алюмосиликата от концентрации  $V_2O_5$ , г/дм<sup>3</sup>:

1—14; 2—30; 3—43; 4—94; 5—160.

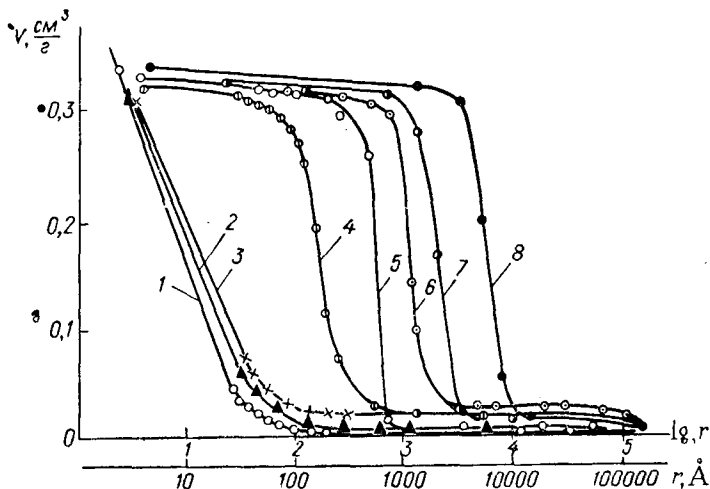


Рис. 34. Интегральные структурные характеристики износостойчивого ванадиевого катализатора, прокаленного при разных температурах,  $^\circ\text{C}$ :

1—непрокаленный алюмосиликат; 2—300; 3—400; 4—500; 5—600; 6—700; 7—800; 8—900.

средний радиус пор, при этом удельная поверхность уменьшается (рис. 35). Начиная с  $\sim 950^\circ\text{C}$  происходит усадка зерен — суммарный объем пор уменьшается, а кажущаяся плотность возрастает.

При 1000—1200 °С усадка прекращается, вместо пористой дисперсной системы получается структура, близкая к монолиту.

При выявлении динамики перехода одной структуры в другую и вскрытия механизма этого явления были проведены следующие исследования [89—94, 145—152]. Смесь, состоящую из  $KVO_3$  и шариков алюмосиликата, поместили в муфельную печь на 20 ч при 750 °С. После окончания опыта оказалось, что алюмосиликат полностью 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

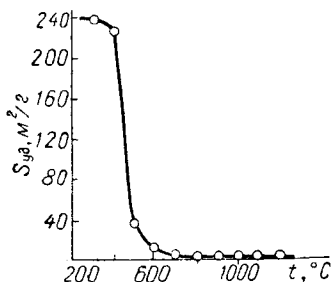


Рис. 35. Влияние температуры прокалывания на удельную поверхность катализатора.

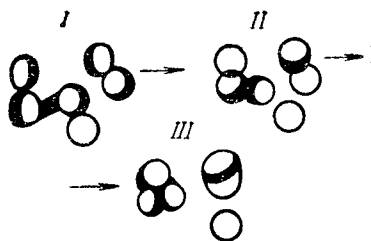


Рис. 36. Схема механизма трансформации структуры алюмосиликата под действием  $KVO_3$ :

*I* — начало расплавления  $KVO_3$ ;  
*II* — образование эвтектического расплава; *III* — слияние глобул.

$KVO_3$ . 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 [5, 154, 155]. 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. Основным определяющим фактором при постоянной концентрации является температура, хотя и время, безусловно, играет большую роль, компенсируя в какой-то мере недостаточно высокую температуру. Чем длительнее термообработка, тем больше участков носителя включается в расплав. При достижении на поверхности минимального значения свободной энергии изменения поверхности прекращаются. Кине-

тика, 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  $KVO_3$ .

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 [155, 156]. Когда наличие большого количества (5—10%) соединений ванадия нежелательно, часть их может быть экстрагирована (отмыта), например, водой. При модифицировании скелет носителя сохраняет свою макроструктуру.

В производстве катализаторов любым методом следует учитывать условия их эксплуатации. Так, при изготовлении ванадиевого катализатора КС для окисления сернистого ангидрида, это, в первую очередь, относится к температуре термообработки. Конверсия  $SO_2$  идет при 480—580 °С, поэтому температура прокаливания при приготовлении катализатора должна быть больше, чем наивысшая температура реакции, а время прокаливания — достаточным для «перехода» структуры в стабильное состояние.

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 контактных масс, что может способствовать сознательному поиску путей управления структурой катализаторов нанесенного типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мухленов И. П. и др., Катализ в кипящем слое, Изд. «Химия», 1971.
2. Боресков Г. К., Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954.
3. Рогинский С. З., ЖПХ, 17, 397 (1944).
4. Боресков Г. К., ЖФХ, 6, 255, 1935.
5. Будников П. П., Гинстлинг А. М., Реакции в смесях твердых веществ, Стройиздат, 1965.
6. Sears G. W., J. Appl. Phys., 21, 721 (1950).
7. Бакли Г., Рост кристаллов, ИЛ, 1954.
8. Сб. «Успехи физики металлов», под ред. Уманского Я. С. и Финкельштейна Б. Н., Госметаллургиздат, 1956.
9. Smart J. S., Smith A. A., Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 152, 103 (1943),

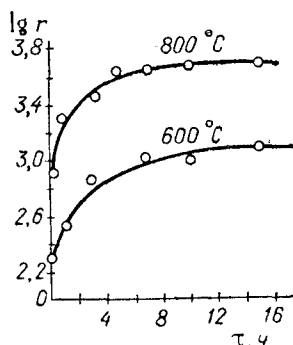


Рис. 37. Кинетика изменения среднего эквивалентного радиуса пор при различных температурах.

10. Коган Л. И., Энтин Р. И., Сб. «Проблемы металловедения и физики металлов» № 2, Госметаллургиздат, 1951, стр. 216.
11. Кагпор R., Sachs G. L., Z. Phys., **60**, 464 (1930).
12. Müller H. G., *ibid.*, **96**, 279 (1935).
13. Корнфельд М., Павлов В., Phys. Z. Sowiet, **6**, 537 (1934).
14. Mehl R. F., Stanley J. K., Trans. Am. Inst., Min. Met. Eng., **150**, 260 (1942); Mehl R. F., Anderson W. A., *ibid.*, **161**, 140 (1945); **162**, 116 (1945).
15. Френкель Я. И., ЖЭТФ, **16**, 2939 (1946).
16. Seitz F., Phys. Rev., **14**, 1513 (1948).
17. Гинстлинг А. М., Сб. «Физико-химические основы керамики», Промстройиздат, 1956.
18. Книггерн У. Д., Введение в керамику, Стройиздат, 1967.
19. Пинес Б. Я., Усп. физ. наук, **62**, 501 (1954).
20. Иоффе И. И., Письмен Л. М., Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», 1972.
21. Ройтер В. А., Голодец Г. И., Введение в теорию кинетики и катализа, Изд. «Наукова думка», Киев, 1971.
22. Долгов Б. Н., Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1949.
23. Рогинский С. З., Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 29; ЖПХ, **17**, 97 (1944).
24. Марголис Л. Я., Гетерогенное каталитическое окисление углеводов, Изд. «Химия», 1967.
25. Frische W., Z. anorg. Chem., **253**, 9 (1945).
26. Бассоло Ф., Джонсон Р., Химия координационных соединений, Изд. «Мир», 1966.
27. Ерофеев Б. Ф., Иванькович Е. Ф., Никифорова Н. В., Научные основы подбора катализаторов, Изд. «Наука», 1966.
28. Крылов О. В., Катализ неметаллами, Изд. «Химия», 1967.
29. Казанский В. Б., Кинетика и катализ, **11**, № 2, 455 (1970).
30. Мэкстед Е. Б., Катализ и его промышленное применение, ОНТИ, 1936, стр. 132.
31. Ашмор П., Катализ и ингибирование химических реакций, Изд. «Мир», 1966, стр. 260.
32. Ридил Э., Развитие представлений в области катализа, Изд. «Мир», 1971, стр. 58.
33. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования», ИЛ, 1955, стр. 100, 479.
34. Малин К. М., Технология серной кислоты, Госхимиздат, 1950.
35. Лесохин И. Г., Мухленов И. П., ЖПХ, **23**, № 5, 449 (1950).
36. Мухленов И. П. и др., Общая химическая технология, Изд. «Высшая школа», 1970.
37. Захарьевский М. С., Кинетика и катализ, Изд. ЛГУ, 1963, стр. 226.
38. Иванова Р. С., Мухленов И. П., ЖПХ, **36**, 737 (1960); **43**, 2328 (1965).
39. Rosenmund K. W., Langeg G., Ber., **56**, 2262 (1923).
40. Мухленов И. П., Иванова Р. С., Сороко В. Е., ЖПХ, **36**, 730 (1963).
41. Мухленов И. П., Гурьянова Л. Н., Добкина Е. И., Хим. пром., № 2, 116 (1972).
42. Мухленов И. П., ЖПХ, **25**, № 8, 793 (1952).
43. Salch J. M., Trans. Faraday Soc., **66**, 565, 242 (1970).
44. Maxted E. V., Evans H. C., J. Chem. Soc., **1937**, 4603.
45. Филиппов Ю. В., Лебедев В. П., ЖФХ, **40**, № 8, 1846 (1966).
46. Любарский Г. Д., Кинетика и катализ, **3**, 4 (1962).
47. Maxted E. V., Marsden A., J. Chem. Soc., 1940, 469.
48. Краткая химическая энциклопедия, т. 2, Изд. «Советская энциклопедия», 1963.
49. Maxted E. V., Trans. Faraday Soc., **41**, 406 (1945).

50. Грейн Х. Р., Коннор Ж. Е., Масологитес Г. П., Расчетное определение отравляющего действия металлов на катализаторы крекинга. ГОСИНТИ, 1962.
51. Масагутов Р. М., Морозов Б. Ф., Данилов Р. А., Отравление металлами и старение катализаторов крекинга, Изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1968.
52. Бергстром Е. В., IV Международный нефтяной конгресс, т. 4, Гостехиздат, 1956, стр. 95.
53. Evoу J. E., Milliken M. H., Mills G. A., Ind. Eng. Chem., 49, № 5, 865 (1957).
54. Rothrock J. J., Birkhimer E. R., Leum L. N., *ibid.*, 49, № 2, 272 (1957).
55. Fischer K. A., Grandes C., Erdol u. Kohle, 9, 81 (1956).
56. Рис Г. Е., Катализ. Катализаторы органических реакций, ИЛ, 1955, стр. 37.
57. Adams C. R., Voge H. H., J. Phys. Chem., 61, 722 (1957).
58. Смолл Х. Д., Керкалди П. Х. С., Ньютон А., 4-й Международный нефтяной конгресс, т. 4, Гостехиздат, 1956, стр. 251.
59. Фасман А. Б., Сокольский Д. В., Структура и физикохимические свойства скелетных катализаторов, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1968, стр. 8.
60. Сивков И. К., Мигулин Б. Ю., ЖПХ, 14, 400 (1941).
61. Крогова А. И., Изв. вузов. Цвет. металлургия, 4, 91 (1958).
62. Helmers C. J., Bartlesville, Turvey C. R., пат. США 2921018, 1960.
63. Johnos P. H., Denton R. V., Eberline Ch. R., пат. США 2977323, 1958.
64. Milliken T. W., пат. США 2892771, 1959.
65. Dart I. C. et al., пат. США 2958650, 1960.
66. Carfman R. L., Clean Hydrocarbon Process, a. Petrol. Ref., 43, № 9, 160 (1954).
67. Ogorzaly H. J., пат. США 2631124, 1953.
68. Сб. «Регенерация и транспорт шарикового катализатора крекинга», Башкирское книжное изд., Уфа, 1961.
69. Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, 1958, стр. 49, 47, 60, 71.
70. Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, 1953.
71. Киселев А. В., сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 6, Изд. АН СССР, 1949, стр. 171.
72. Киселев А. В., Труды комиссии по аналитической химии, т. 6, Изд. АН СССР, 1955, стр. 46.
73. Киселев А. В., ДАН СССР, 98, 427 (1954).
74. Джигит О. М., Киселев А. В., Неймарк И. Е., ЖФХ, 28, 1804 (1954).
75. Ashley K. D., Mc Innes W. D., Ind. Eng. Chem., 44, 2857 (1952).
76. Hauser E. A., Le Beau D. S., J. Phys. Chem., 56, 136 (1952).
77. Thiele E. W., Ind. Eng. Chem., 31, 916 (1939).
78. Томас Дж., Томас У., Гетерогенный катализ, Изд. «Мир», 1969.
79. Schecter R. S., Gidley I. L., AlChE., 15, № 3, 339 (1969).
80. Акшинская Н. В. и др., Коллоидн. ж., 26, 5529 (1964).
81. Киселев А. В., Вестн. МГУ, 5, 31 (1961).
82. Киселев А. В. и др., ЖФХ, 30, № 10, 2149 (1956).
83. Радужкевич Л. В., Изв. АН СССР. ОХН, 1008 (1952); 285, 403 (1958); 756 (1961).
84. Скарченко В. К., Алюмосиликатные катализаторы, Изд. АН УССР, 1963.
85. Лукьянович В. М., Тезисы 4-й конференции по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 92.
86. Мирский Я. В., Коллоидн. ж., 19, 696 (1957).
87. Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д., Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов, Изд. «Наука и Техника», Минск, 1971.
88. Боресков Г. К., сб. «Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе», СО Изд. «Наука», 1970, стр. 5.



89. Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Мухленов И. П., Кинетика и катализ, **6**, № 2, 352 (1965).
90. Мухленов И. П. и др., сб. «Методы исследования катализаторов», т. 2, СО «Наука», 1965, стр. 299.
91. Мухленов И. П. и др., Хим. пром., № 10, 751 (1965).
92. Мухленов И. П. и др., Там же, № 6, 423 (1967).
93. Мухленов И. П. и др., ЖПХ, **44**, № 3, 643 (1971).
94. Добкина Е. И., Мухленов И. П., Там же, **44**, 1417 (1971).
95. Грег С., Синг К., Адсорбция, удельная поверхность, пористость, Изд. «Мир» (1970).
96. Карнаухов А. П., Кинетика и катализ, **12**, № 4, 1025 (1971).
97. Ионе К. Г., Карнаухов А. П., Там же, **12**, 212 (1971).
98. Карнаухов А. П., Там же, **12**, № 5, 1235 (1971).
99. Зельдович Я. Б., ЖФХ, **19**, 163 (1939).
100. Райдил Е. К., Тейлор Х. С., Катализ в теории и практике, Госхимиздат, 1933.
101. Боресков Г. К., Проблемы кинетики и катализа. Гетерогенный катализ, т. 6, Изд. АН СССР, 1949, стр. 404.
102. Ройтер В. А., Хим. наука и пром., **2**, 210 (1957).
103. Киперман С. Л., Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, Изд. «Наука», 1964.
104. Ройтер В. А., Изв. АН СССР. ОХН, 576 (1950).
105. Hoeschsagen I., Ind. Eng. Chem., **47**, № 5, 906 (1955).
106. Боресков Г. К., Чесалова В. С., Хим. пром., № 6, 476 (1960).
107. Боресков Г. К., сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», Госхимиздат, 1960.
108. Слинько М. Г., сб. «Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе», СО Изд. «Наука», 1970, стр. 28.
109. Франк-Каменецкий Д. А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. «Наука», 1967.
110. Kludsen M., App. Phys., **28**, 75 (1909); **35**, 389 (1911).
111. Кафаров В. В., Основы массопередачи, Изд. «Высшая школа», 1972.
112. Рид Р., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, Изд. «Химия», 1971.
113. Ройтер В. А. и др., Каталитическое окисление нафталина, Изд. АН УССР, Киев, 1963.
114. Слинько М. Г., Малиновская О. А., Бесков В. С., Хим. пром., № 9, 641 (1967).
115. Боресков Г. К., Чесалова В. С., Там же, № 2, 5 (1956).
116. Дубинин М. М., сб. «Методы исследования катализаторов и каталитических реакций», т. 4, СО Изд. «Наука», Новосибирск, 1971, стр. 37.
117. Мухленов И. П., Добкина Е. И. и др., ЖПХ, **46**, № 9, 1931 (1973).
118. Ребиндер П. А., Шукин Е. Д., Марголис Л. Я., сб. «Научные основы подбора и производства катализаторов», СО, Изд. «Наука», Новосибирск, 1965, стр. 21.
119. Ребиндер П. А., Шукин Е. Д., Марголис Л. Я., ДАН СССР, **154**, № 3, 695 (1964).
120. Давидянц А. А., Первушкин Н. И., Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикателей, Изд. «Химия», 1972.
121. Топчиева К. В., Антипенко Г. В., Ли Хе-Суянь, Вестн. МГУ, № 2, 13 (1960).
122. Айлер Р. К., Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Госстройиздат, 1959.
123. Панченков Г. М., Казанская А. С., Петросян С. П., ЖФХ, **34**, 2373 (1960).
124. Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Хим. пром., № 4, 284 (1964).
125. Боресков Г. К. и др., ЖФХ, **22**, № 5, 603 (1948).
126. Неймарк И. Е. и др., Коллоидн. ж., **26**, 5595 (1964).
127. Шейнфайн Р. Ю. и др., Там же, **26**, № 6, 734 (1964).
128. Gartner K., Gric R., Koll. Z., **160**, № 1, 21 (1958).

129. Каганова Э. М., Шахова Г. Е., Паниткова А. Е., Коллоидн. ж., 23, № 5, 568 (1961).
130. Тарасова Д. В. и др., Кинетика и катализ, 12, № 6, 1546 (1971).
131. Кефели Л. М., Там же, 13, № 4, 1020 (1972).
132. Клячко-Гурвич А. А., Рубинштейн А. М., сб. «Научные основы подбора катализаторов», Изд. «Наука», 1966, стр. 96.
133. Milligan W. O., J. Phys. Chem., 50, № 6, 465 (1946); 57, № 9, 883 (1953).
134. Белоцерковский Г. М., Тезисы докладов научно-технической конференции ЛТИ, 1965, стр. 173.
135. Васильева В. С., ЖФХ, 35, 1889 (1961).
136. Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд. МГУ, 1957, стр. 170.
137. Агафонов А. В., Алюмосиликатные катализаторы, Госхимиздат, 1952, стр. 47, 65, 67.
138. Киселев А. В., сб. «Проблемы кинетики и катализа», вып. 5, 1948, стр. 254.
139. Mills G. A., Shabaker M. A., Petrol. Ref., 9, 30, 97 (1951).
140. Ashley K. D., Innes W. B., Ind. Eng. Chem., 44, 2857 (1952).
141. Van Nordstrand R. A., Kregger W. E., Ries H. E., J. Phys. Chem., 55, 621 (1951).
142. Mills G. A., Hindin S. G., J. Am. Chem. Soc., 72, 5549 (1950).
143. Пинес Б. Я., Усп. физ. наук, 52, 501 (1954).
144. Пинес Б. Я., ЖТФ, 16, 737 (1946).
145. Мухленов И. П. и др., сб. «Массообменные процессы химической технологии», вып. 1, Изд. «Химия», 1965, стр. 147.
146. Мухленов И. П. и др., сб. «Гидродинамика, тепло- и массообмен в псевдооживленном слое», Иваново, 1971, стр. 84.
147. Сафонов И. С. и др., Хим. пром., № 9, 47 (1970).
148. Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Филиппова З. Г., авт. свид. 312618; Бюлл. изобрет. № 26, 19 (1971).
149. Мухленов И. П. и др., Хим. пром., № 8, 40 (1971).
150. Сальков В. Я., Мухленов И. П., Добкина Е. И., сб. «Исследования в области неорганической технологии. Соли, окислы, кислоты», Изд. «Наука», 1972, стр. 293, 301.
151. Мухленов И. П. и др., Реферативная информация, вып. 11, изд. НИИТЭХИМ, 1971, стр. 9.
152. Мухленов И. П. и др., ЖПХ, 46, 10 (1973).
153. Замятина Ф. Ф., сб. «Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты», Госхимиздат, 1963, стр. 145.
154. Гегузин Я. Е., Физика спекания, Изд. «Наука», 1967.
155. Куколев Г. В., Химия кремния и физическая химия силикатов, Изд. «Высшая школа», 1966.
156. Анохин В. Н., Мухленов И. П., Чечко В. А., ЖПХ, 40, № 5, 979 (1967).

**ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ**

---

К качеству катализаторов предъявляют очень строгие требования (см. гл. III), так как оно определяет основные показатели химических производств, использующих контактные массы — выход полезного продукта, интенсивность процесса, длительность непрерывной работы реакторов [1].

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 этого необходимо строжайшее сохранение соотношения исходных компонентов без наличия в них примесей, соблюдение параметров технологического процесса (температура, давление, концентрация и т. д.). Кроме того, необходимо получить определенную пористую структуру, величину внутренней поверхности и механическую прочность гранул.

**ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

Производство контактных масс включает следующие основные этапы:

1. Получение исходного твердого материала, содержащего кроме веществ, входящих в состав конечного катализатора, другие вещества, подлежащие в дальнейшем удалению. Исходным твердым материалом может служить выделенный из раствора гель, например,  $Al(OH)_3$  при изготовлении  $Al_2O_3$ ; соли летучей или нестойкой кислоты (нитраты, карбонаты, ацетаты, хроматы и другие) при приготовлении окисных и металлических катализаторов.

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 трудно восстанавливаемые окислы, а при термообработке солей Co, Ni, Fe и других легко восстанавливаемые до металла кислородные соединения [2].

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

*Классифицируют катализаторы по способам производства, учитывая особенность метода приготовления и химическую природу катализатора [3]. Принимая это за основу, контактные массы условно делят на осажденные, на носителях, полученные механическим смешением компонентов, плавленые, 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, окись алюминия, полученная из байерита, имеет большую удельную поверхность и гораздо меньший диаметр пор, чем окись, полученная 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 допустимая степень загрязнения может колебаться в широких пределах. Например, серебряные катализаторы окисления этилена до окиси 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 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) выдавливают 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 ножом или натянутой струной, а образующиеся цилиндрики подхватываются ленточным транспортером.

*Таблетирование* [3, 8] проводят на таблеточных машинах под давлением до 300 кг/см<sup>2</sup>. 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 грануляции 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 получают частицы неправильной формы с большим количеством отходов в виде мелочи и пыли, но диапазон получаемых размеров зерна может быть очень широк.

*Грануляцию на тарельчатом грануляторе* используют, главным образом, при изготовлении контактов механическим смешением компонентов.

Способы формования влияют на величину удельной поверхности 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 величину удельной поверхности получают различными приемами в зависимости от природы получаемого катализатора. В осажденных контактных массах это во многом зависит от условий осаждения (рН среды, концентрация исходных растворов, температура, скорость осаждения, время созревания осадков), промывки и термообработки [14—17]. Катализаторы, получаемые пропиткой активными составляющими пористого носителя, сохраняют в основном его вторичную структуру [18, 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 контактную массу, транспортировку реагентов и на преодоление гидравлического сопротивления массы в процессе работы [24, 25].

Механическая прочность гранул достигается правильно выбранным способом формования, условиями термообработки. Например, увеличение прочности путем спекания первичных кристаллитов по механизму межкристаллической диффузии, цементацией частиц под влиянием специальных добавок — упрочнителей [26], вводимых в состав шахты, использованием износоустойчивых 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

К этой группе относят катализаторы, которые получают соосаждением компонентов из растворов. В зависимости от природы выпадающего осадка эти контактные массы условно можно разделить на солевые, кислотные и окисные.

Примером окисных осажденных катализаторов являются железоокисные контакты с различными промоторами, используемые при конверсии окиси углерода с водяным паром. В этом случае осадок представляет собой аморфную гидроокись железа в смеси с гидроокисями промоторов (хрома, висмута и др.). При последующей термообработке полученные гидроокиси переходят в окислы соответствующих металлов.

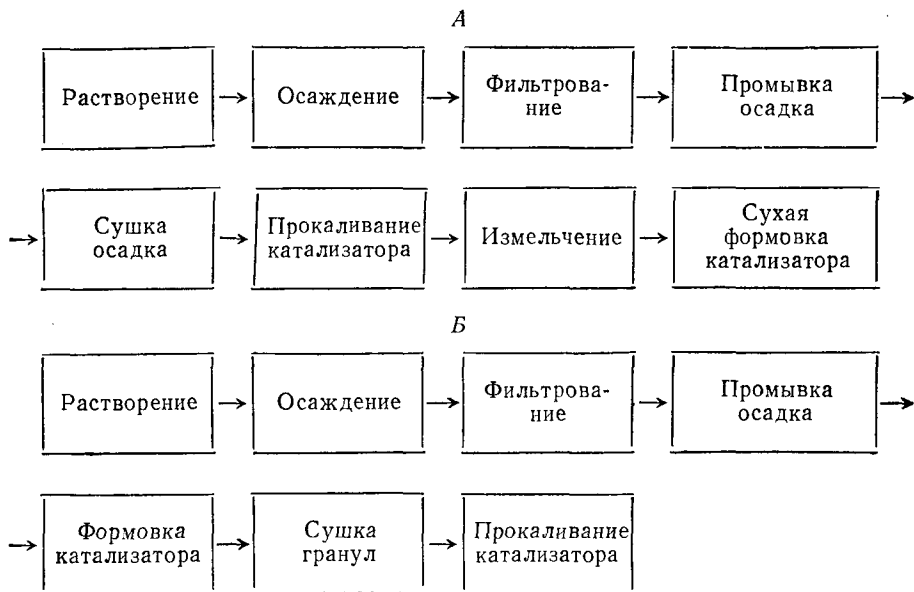
Различные силикагели, алюмогели, алюмосиликаты, применяемые для крекинга, гидратации, дегидратации, алкилирования и изомеризации углеводородов, имеют кислую поверхность. В процессе их получения при сливании соответствующих растворов выпадает в осадок кремневая или алюмокремневая кислота, гидроокись алюминия.

Образование солевых осажденных катализаторов сопровождается выпадением соли, из которой в последующих технологических операциях может измениться состав. Так, в производстве фенола парофазным гидролизом хлорбензола применяют катализатор, полученный осаждением трикальцийфосфата аммиаком из раствора  $\text{CaCl}_2$  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.

**Схема 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  $G$ , которое растворяется за время  $\tau$ , равна [7]

$$\frac{G}{\tau} = \frac{D}{\delta} F_{\text{ср}} (C_p - C_0) = \beta F_{\text{ср}} (C_p - C_0) \quad (\text{IV. 1})$$

где  $D$  — коэффициент молекулярной диффузии;  $\delta$  — толщина диффузионного пограничного подслоя;  $F_{\text{ср}}$  — средняя во времени поверхность растворения;  $C_p$  — концентрация насыщенного раствора;  $C_0$  — средняя концентрация растворяющегося вещества в основной массе раствора;  $\beta$  — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе.



Перемешивание, позволяющее уменьшить величину  $\delta$  и равномерно распределить твердые частицы в жидкой фазе, ускоряет растворение.

Другим фактором, ускоряющим процесс, является температура. С ростом температуры возрастает значение коэффициента диффузии и соответственно массоотдачи вследствие уменьшения вязкости жидкой фазы. Для большинства веществ с повышением температуры растворимость в воде ( $C_p$ ) непрерывно увеличивается. Одновременно повышается и скорость растворения. К таким веществам относятся большинство хлоридов, нитратов, солей аммония. Однако у таких солей, как  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  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  $F_{\text{ср}}$ . 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** при образовании катализатора происходит вследствие 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)  $m$  связано со степенью пересыщения  $C/C_p$  соотношением

$$m = A \left( \frac{C}{C_p} - 1 \right) \quad (\text{IV.2})$$

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  $m$ .

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.

Выделение твердого вещества из раствора при росте кристаллов описывают обычным уравнением скорости гетерогенного процесса [31]

$$\frac{dG}{d\tau} = kF(C - C_p) \quad (IV.3)$$

где  $G$  — количество осажденного вещества;  $\tau$  — время процесса;  $k$  — константа скорости;  $F$  — 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.

Для частиц шарообразной формы скорость осаждения можно рассчитать по уравнениям [7]:

$$\omega_{oc} = \frac{d_3^2 g (\rho_{ТВ} - \rho)}{18\mu} \quad (\text{ламинарная область, } Re \leq 2) \quad (IV.4)$$

$$\omega_{oc} \cong 0,78 \frac{d_3^{0,43} (\rho_{ТВ} - \rho)^{0,715}}{\rho^{0,285} \mu^{0,43}} \quad (\text{переходная область } 2 < Re < 500) \quad (IV.5)$$

$$\omega_{oc} \cong 5,46 \sqrt{\frac{d_3 (\rho_{ТВ} - \rho)}{\rho}} \quad (\text{турбулентная область, } Re > 500) \quad (IV.6)$$

где  $d_3$  — диаметр частицы (зерна);  $g$  — ускорение свободного падения;  $Re = \omega_{oc} d_3 \rho / \mu$ ;  $\rho_{ТВ}$  — плотность твердой частицы;  $\rho$  — плотность среды;  $\mu$  — вязкость среды.

Скорость осаждения нешарообразных частиц  $\omega'_{oc}$  меньше скорости осаждения сферических частиц. Для расчета значения  $\omega'_{oc}$  вводят поправочный коэффициент формы  $\Phi$  и тогда

$$\omega'_{oc} = \Phi \omega_{oc} \quad (IV.7)$$

Для сферических частиц  $\Phi \approx 0,77$ , угловатых  $\approx 0,66$ , продолговатых  $\approx 0,58$ , пластинчатых  $\approx 0,43$  [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, рН 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 продукт неоднородный по составу. Непрерывное осаждение позволяет получить более однородный катализатор, поскольку в этом случае все время сохраняются постоянными концентрация реагентов и рН раствора [3]. При получении многокомпонентных и многофазных контактных масс получить микрооднородность еще сложнее. Вследствие различной растворимости осажденных соединений состав твердой фазы в начале и конце осаждения может оказаться различным. Это бывает, например, при соосаждении смесей гидроокисей металлов из растворов солей. Осаждение не происходит одновременно, а определяется рН среды [33]:

Mg(OH) <sub>2</sub> . . . . .	10,5	Fe(OH) <sub>2</sub> . . . . .	5,5
AgOH . . . . .	9,5	Cu(OH) <sub>2</sub> . . . . .	5,3
Mn(OH) <sub>2</sub> . . . . .	8,5—8,8	Cr(OH) <sub>3</sub> . . . . .	5,3
Co(OH) <sub>2</sub> . . . . .	6,8	Zn(OH) <sub>2</sub> . . . . .	5,2
Ni(OH) <sub>2</sub> . . . . .	6,7	Al(OH) <sub>3</sub> . . . . .	4,1
Pb(OH) <sub>2</sub> . . . . .	6,0	Sn(OH) <sub>2</sub> . . . . .	2,0
Be(OH) <sub>2</sub> . . . . .	5,7	Fe(OH) <sub>3</sub> . . . . .	2,0

Таким образом в процессе нейтрализации кислых растворов при хорошем перемешивании первой будет выпадать в осадок гидроокись с меньшим значением рН осаждения. Гидроокиси с рН осаждения, близкими по величине, осаждаются одновременно. Совместное осаждение гидроокисей приводит к образованию смешанных кристаллов, внедрению одной гидроокиси в решетку другой, 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.

Пульпы, полученные в результате осаждения, подвергают фильтрованию или разделяют твердую и жидкую фазы другими способами.

**Фильтрование.** 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 данный момент прямо пропорциональна разности давлений  $\Delta P$ , но обратно пропорциональна вязкости жидкой фазы суспензии, общему гидравлическому сопротивлению слоя осадка  $R_{oc}$  и фильтровальной перегородке  $R_{ф. п}$

$$\frac{dv}{d\tau S} = \frac{\Delta P}{\mu (R_{oc} + R_{ф. п})} \quad (IV. 8)$$

где  $v$  — объем фильтрата;  $\tau$  — продолжительность фильтрования;  $S$  — поверхность фильтрования.

Важной характеристикой осадка, получающегося при фильтровании суспензии, является порозность  $\varepsilon$  [32], т. е. отношение объема каналов между зернами  $v_{\text{кан}}$  (или  $v_{\text{св}}$ ), занятого в момент фильтрования жидкостью, к общему объему осадка  $v_{\text{ос}}$

$$\varepsilon = \frac{v_{\text{кан}}}{v_{\text{ос}}} = \frac{v_{\text{ос}} - v_{\text{ТВ}}}{v_{\text{ос}}} = 1 - \frac{v_{\text{ТВ}}}{v_{\text{ос}}} = 1 - \frac{G_{\text{ТВ}}}{\rho_{\text{ТВ}} v_{\text{ос}}} \quad (\text{IV. 9})$$

где  $v_{\text{ТВ}}$  — объем зерен в осадке;  $G_{\text{ТВ}}$  — вес твердой фазы.

Иногда порозность осадка  $\nu$  [32] удобнее выражать отношением объема, занимаемого каналами, к объему твердых частиц осадка. Тогда

$$\nu = \frac{v_{\text{ос}} - v_{\text{ТВ}}}{v_{\text{ТВ}}} = \frac{v_{\text{ос}} \rho_{\text{ТВ}}}{G_{\text{ТВ}}} - 1; \quad \varepsilon = \frac{\nu}{1 + \nu} \quad (\text{IV. 10})$$

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 репульсионная 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 фильтрационно-репульсионная промывка.

Длительность промывки определяют по уравнению:

$$\tau_{\text{пр}} = \frac{\mu_{\text{пр}} r_{\text{ос}} v_{\text{ос}} v_{\text{пр}}^2}{\Delta P_o F_o^2} \quad (\text{IV. 11})$$

где  $\mu_{\text{пр}}$  — вязкость промывных вод;  $r_{\text{ос}}$  — удельное сопротивление осадка;  $v_{\text{ос}}$  — объем осадка, соответствующий единице объема фильтрата;  $v_{\text{пр}}$  — количество промывных вод;  $\Delta P_o$  — общая потеря напора при фильтрации (давление раствора);  $F_o$  — 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  $\sim 10$ — $60\%$  влаги (чаще всего  $25$ — $30\%$ ), которую необходимо удалить, т. е. провести процесс сушки.

Сушку по способу подвода тепла разделяют на: *конвективную* — непосредственное соприкосновение осадка с сушильным агентом, *контактную* — передача тепла от стенки сушилки к материалу за счет теплопроводности последнего, *электрическую* — с использованием токов высокой частоты или джоулевого тепла [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  $\epsilon$  осадка. Осадки грубокапиллярной структуры (диаметр каналов  $> 10$  мкм) высушиваются 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 [34]. Шарообразные частицы высушиваются быстрее цилиндрических (равного радиуса), а цилиндрические — быстрее пластинчатых (толщина которых равна диаметру цилиндра).

На кинетической кривой сушки (рис. 38) различают два участка, соответствующие периодам постоянной и убывающей скоростям высушивания. Средняя влажность материала в первом из упомянутых периодов равномерно убывает в основном за счет уменьшения влажности глубинных слоев. Уменьшение скорости во втором периоде вызвано тем, что скорость испарения влаги с поверхности выше скорости подвода влаги к поверхности из объема осадка.

В общем виде, скорость сушки  $u$  определяют уменьшением влажности материала  $dW$  за некоторый бесконечно малый промежуток времени  $d\tau$ :

$$u = \frac{dW}{d\tau} \quad (\text{IV. 12})$$

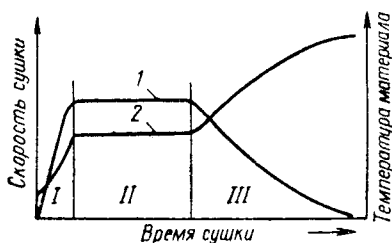


Рис. 38. Зависимость скорости сушки (кривая 1) и температуры материала (кривая 2) от времени сушки:

Периоды: I — нагревания; II — постоянной скорости; III — убывающей скорости.

Расчетные уравнения для определения основных показателей сушильного агрегата весьма разнообразны и определяются конструкцией сушилок (см. гл. V).

В производстве осажденных контактных масс используют туннельные, ленточные, распылительные сушилки, аппараты кипящего слоя, вращающиеся печи.

**Прокаливание** — одна из важных операций приготовления 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 величину поверхности, полученной контактной массы [35—37]. Прокаливание обычно проводят при температурах, равных или выше температур проведения 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 формования последних (см. схему 1).

По схеме *A* предусматривается *сухое формование* материала методом таблетирования, грануляции на тарельчатом грануляторе, дробления (см. ниже). Таблетирование и грануляция требуют измельчения прокаленного катализатора до тонкодисперсного состояния [9, 38]. При плохой грануляции 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 *B*, 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. Износоустойчивые контакты, используемые для работы в кипящем слое, лучше формировать методом коагуляции, дающим сферические высокопрочные гранулы. Однако область применения этого метода ограничивается относительно неподвижными 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 [39—45]. Они различаются не только способом формования,

но и содержанием  $Al_2O_3$  (от 7 до 30%), различных примесей и добавок.

Рассматриваемые катализаторы представляют собой смешанные окислы алюминия и кремния, содержащие в качестве активатора небольшие количества воды [46]. Они получили разнообразное применение в промышленности в процессах крекинга, алкилирования, полимеризации, изомеризации и т. д. Это типичные представители 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  $-Al-O-Al-$ .

Предлагаемая технология сферического алюмосиликатного катализатора является типичной для всей группы монокристаллических гелеобразных контактных масс.

Рабочая фракция включает зерна следующих параметров:

Размер, мм . . . . .	3—5
Насыпная плотность ( $\rho_n$ ), г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,7—0,8
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	400—500
Средний диаметр пор, Å . . . . .	~40
Химический состав, вес. %:	
$SiO_2$ . . . . .	87—89
$Al_2O_3$ . . . . .	10—12
$CaO, Na_2O, MgO$ . . . . .	~1
Fe (в пересчете на $Fe_2O_3$ ), не более . . . . .	0,2

Наличие соединений железа направляет крекинг в нежелательную сторону.

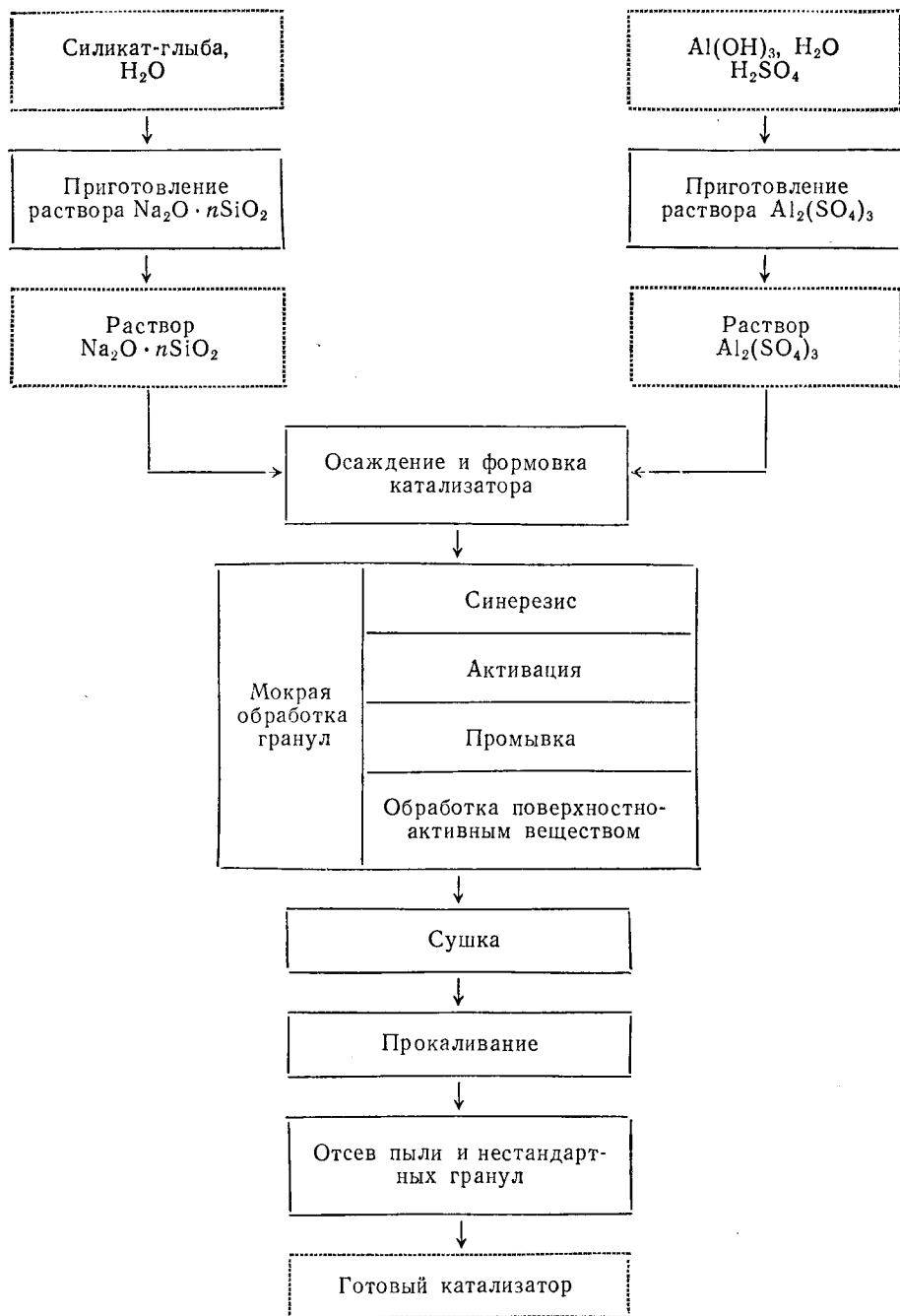
Производство складывается из следующих основных стадий: приготовление рабочих растворов жидкого стекла и сульфата алюминия; осаждение и формование катализатора; мокрая обработка гранул; термическая обработка (сушка и прокаливание).

Рассмотрим по стадиям технологическую схему производства (схема 2).

Приготовление рабочих растворов включает операции получения жидкого стекла и сернокислого 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 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 вращающихся автоклавах 1 (рис. 39). Раздробленная глыба из отверстия дробилки попадает в специальный ковш, который по мере наполнения поднимает глыбу вверх и сыплет ее в весовой дозатор. Взвешенную глыбу весовым дозатором подтаскивают к люку автоклава. Последний

Схема 2. Производство алюмосиликатного сферического катализатора





предварительно заливают определенным количеством воды. Затем люк 2 закрывают и в автоклав подают перегретый водяной пар (5—6 кгс/см<sup>2</sup>, ~200—220 °С). В результате варки образуется раствор с плотностью 1,35—1,45 г/см<sup>3</sup>. 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/см<sup>3</sup> 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.

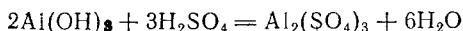
Количество воды, необходимое для получения рабочей концентрации раствора, определяют по формуле [34]

$$L = v \frac{N - N_1}{N_1} \quad (\text{IV. 13})$$

где  $L$  — количество воды, которое необходимо добавить в концентрированный раствор, дм<sup>3</sup>;  $v$  — объем раствора, дм<sup>3</sup>;  $N$  — нормальность концентрированного раствора, г-экв/л;  $N_1$  — нормальность раствора, заданная по нормам технологического режима, г-экв/л.

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:



Гидроокись алюминия, поступающая на производство катализатора с глиноземных заводов, контролируют на содержание железа и SiO<sub>2</sub>. Присутствие SiO<sub>2</sub> придает раствору Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> неустойчивость, а железо усиливает закоксовывание катализатора при крекинге.

В освинцованный изнутри реактор 1 (рис. 40) заливают воду, затем 50%-ную серную кислоту и, наконец, подают порошкообразный Al(OH)<sub>3</sub> при непрерывном перемешивании паром (если температура в реакторе 100 °С) или воздухом, когда температура >120 °С. Реакция — экзотермическая; загрузку следует проводить осторожно, чтобы не было перегревов и выбросов растворов. Компоненты берут в стехиометрическом соотношении. Конец 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 1/3 своего объема, разбавляют водой при перемешивании воздухом, дают отстояться и остыть.

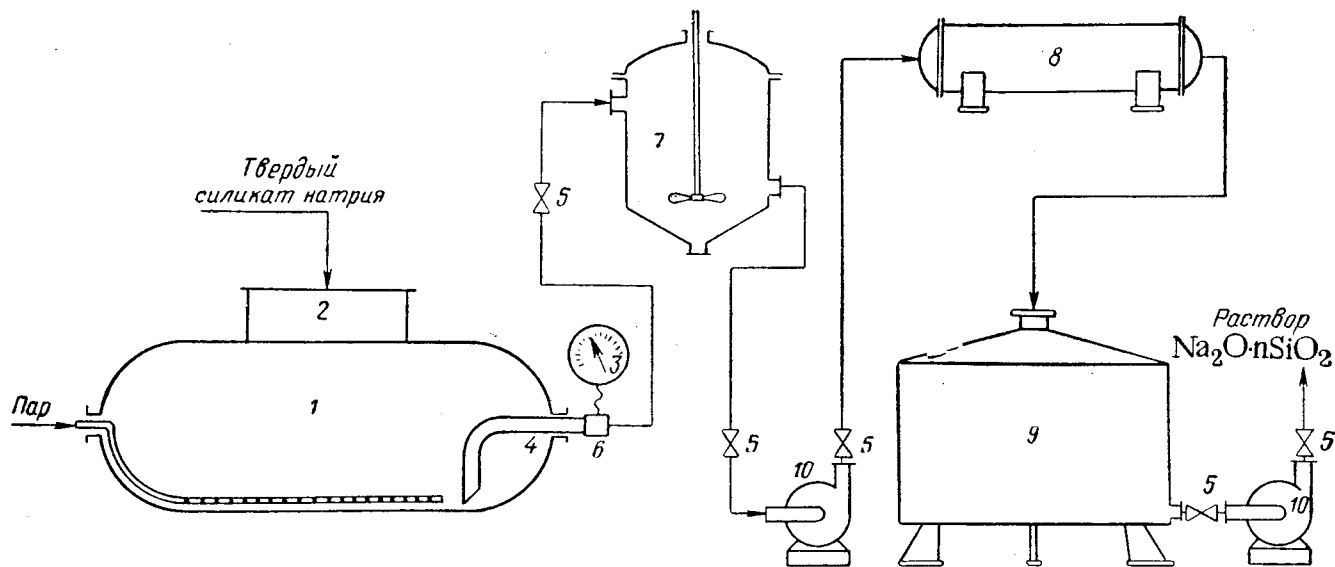


Рис. 39. Схема приготовления раствора жидкого стекла:

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.

Разбавленный раствор насосом 3 подают на рамный деревянный фильтр-пресс 4. Профильтрованный раствор поступает в сборную 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.

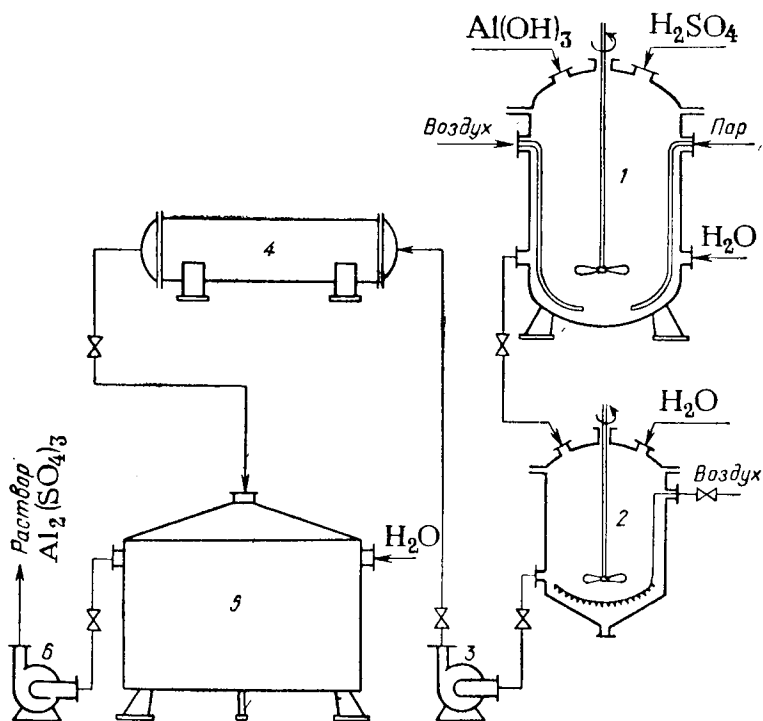
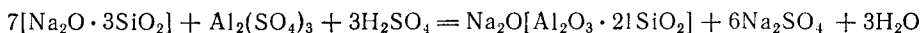


Рис. 40. Схема приготовления раствора сульфата алюминия:  
1—реактор; 2—разбавитель; 3, 6—центробежные насосы; 4—фильтр-пресс;  
5—емкость для фильтрата.

**Осаждение и формовка катализатора** представлены на рис. 41. При смешении растворов жидкого стекла и сульфата алюминия при 8—10 °С образуется коллоидный раствор. Первичный синтез катализатора можно приблизительно представить уравнением:



Большое значение имеет точная дозировка растворов, определяющая как качество получаемого продукта, так и возможность образования частиц определенной формы и размеров. Рабочий раствор, необходимый для получения нужного содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в готовом катализаторе, имеет сильнощелочную реакцию. В этих условиях гранулы получаются рыхлыми, широкопористыми, с низким насыпным весом. Поэтому раствор сульфата алюминия подкисляют серной кислотой.

Количество кислоты  $L$  (в  $\text{м}^3$ ), необходимое для подкисления, рассчитывают по формуле:

$$L = AvC \quad (\text{IV. 14})$$

где  $v$  — объем раствора,  $\text{м}^3$ ;  $A$  — коэффициент пересчета концентрации добавляемой кислоты;  $C$  — концентрация кислоты, г/л.

Исходные растворы из емкостей 1, 13 (см. рис. 41) подают насосами 2, 12 в напорные бачки 3; через холодильники 7 и ротаметры 8 они поступают в смеситель 12. В камере 5 смесителя

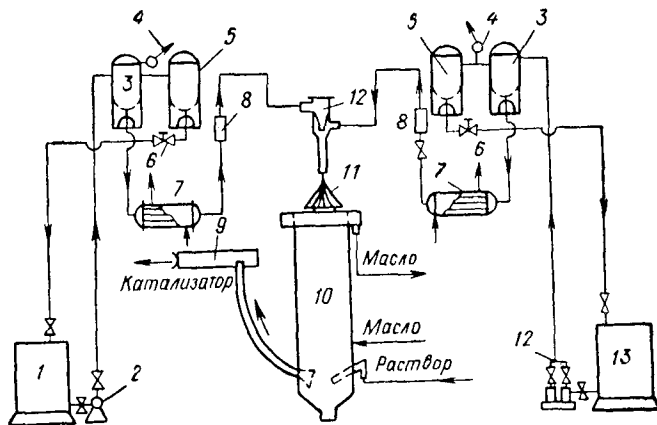


Рис. 41. Схема формовки:

1, 13 — емкости для растворов; 2 — центробежный насос; 3 — напорный бачок; 4 — манометр; 5 — буферная емкость; 6 — регулятор уровня; 7 — холодильник; 8 — ротаметр; 9 — лоток; 10 — формовочная колонна; 11 — распределительный конус; 12 — плунжерный насос; 13 — смеситель.

(рис. 42), работающего по принципу инъекции, происходит мгновенное смешение компонентов путем создания завихрений. Образующийся золь из успокоителя 6 стекает на вершину распределительного конуса 11 (см. рис. 41), сделанного из органического стекла. Поверхность конуса имеет множество желобков, позволяющих получать капли коллоидного раствора диаметром  $\sim 10$  мм. Величина капель, определяющая затем величину шариков, зависит от диаметра желобков, скорости струек, расстояния конуса от зеркала турбинного масла, заполняющего  $3/4$  объема формовочной колонны 10 (см. рис. 41), температуры масла и поверхностного натяжения на разделе фаз: золь — масло. Проходя через слой масла, коллоидный раствор переходит в гель.

Скорость прохождения частиц геля через масло, зависящая от высоты слоя масла и от сопротивления движению  $f$  [7], определяют по закону Стокса:

$$f = 6\pi\mu r_3 \omega_{oc} \quad (\text{IV. 15})$$

где  $\mu$  — коэффициент вязкости масла;  $r_3$  — радиус частицы;  $\omega_{oc}$  — скорость движения частиц осадка.

Ввиду значительной вязкости масла скорость  $\omega_{oc}$  на коротком участке пути уже становится равномерной, так как сопротивление уравнивает силу тяжести

$$6\pi\mu r_3 \omega_{oc} = \frac{4}{3} \pi r_3^3 g (\rho_p - \rho_m) \quad (IV. 16)$$

где  $\rho_p$  и  $\rho_m$  — плотности раствора (геля) и масла, соответственно. Отсюда:

$$\omega_{oc} = \frac{2}{9} \frac{r_3^2 g (\rho_p - \rho_m)}{\mu} \quad (IV. 17)$$

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 рас-

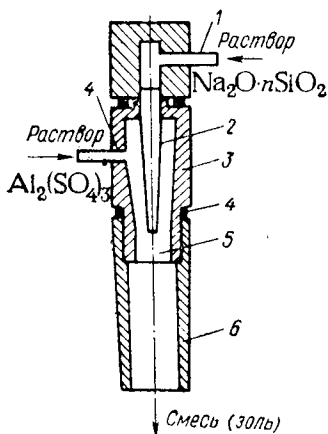


Рис. 42. Металлический смеситель инжекторного типа: 1—нипель; 2—сопло; 3—корпус смесителя; 4—резиновая прокладка; 5—камера смешения; 6—успокоитель.

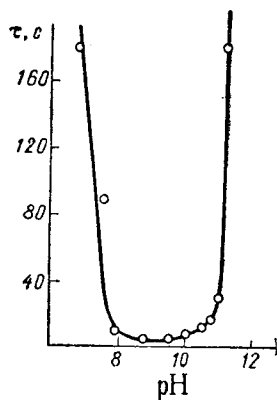


Рис. 43. Влияние pH на время коагуляции алюмосиликатного золя.

твора, зависит от pH среды и присутствия электролита в растворе. Осаждение возможно только при определенных значениях pH (рис. 43), которые регулируют добавлением к смеси кислоты. Максимальная скорость осаждения достигается при  $\text{pH} = 9$ .

Мицеллы алюмосиликатного геля состоят из более или менее однородной смеси гидроокисей алюминия и кремния. Образование связи  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$  происходит на стадии существования системы в виде истинного раствора. Характер распределения Al и Si внутри и между мицеллами определяется соотношением компонентов в растворе, скоростью перемешивания исходных растворов и образования золя [46]. Диаметр формовочной колонны составляет

обычно 1 м, высота 4 м. Нижняя часть колонны заполнена транспортной жидкостью — водным раствором солей, полученным от промывки предыдущих партий геля. Выгружают гранулы с помощью рукава, опущенного на дно колонны. Потоком транспортной жидкости шарики выносятся из колонны и направляются на дальнейшую обработку. Транспортную жидкость периодически анализируют на содержание в ней солей, которое не должно превышать установленных норм.

**Мокрая обработка** включает процессы синерезиса, активации, промывки и обработки поверхностно-активными веществами.

*Синерезисом называют самопроизвольное уменьшение объема гелей, сопровождающееся выделением жидкой фазы (интермицеллярной жидкости).* С целью достижения синерезиса поступающий из формовочного отделения катализатор в виде студнеобразных сфероидов (гранул) загружают в промывочный стальной чан (рис. 44) с решетчатыми полками 6 для предохранения от раздавливания шариков вышележащими слоями.

Гранулы заполняют все пространство между полками. Мокрую обработку проводят в батарее из 15—18 чанов, в каждом из которых последовательно обрабатывают одну партию катализатора. Для ускорения синерезиса после часового вылеживания гранулы обрабатывают горячим водным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , концентрация которого ( $< 10$  г/л, в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ) отвечает содержанию солей в интермицеллярной жидкости. В процессе осаждения каталитически активные атомы водорода в геле замещаются атомами натрия. Поэтому после синерезиса гель подвергают активации сульфатами аммония и алюминия. При пропитке сульфатом алюминия в результате ионообменной сорбции удаляется входящий в структуру осажденного алюмосиликагеля натрий, гель обогащается алюминием. В процессе активации содержание натрия в катализаторе снижается от 3,5 до 0,3—0,4%, а содержание алюминия возрастает, например от 7—9 до 12—13% [46].

Образующийся после активации солью аммония гидроалюмосиликат неустойчив, образует с содержащейся в катализаторе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  алюминий-алюмосиликат [47]. После активации шарики тщательно отмывают от сульфат-ионов и в тех же

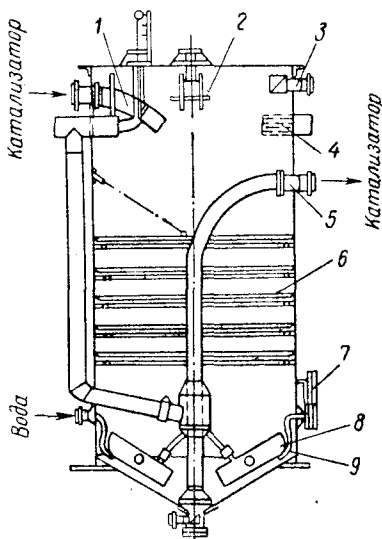


Рис. 44. Чан для промывки катализатора:

- 1 — погружной шланг; 2 — дисковый разбрызгиватель; 3 — переливной штуцер; 4 — перфорированный патрубок; 5 — труба для выгрузки катализатора; 6 — деревянная решетка; 7 — лаз; 8 — короб с отверстиями в нижней части; 9 — смывное кольцо.

аппаратах обрабатывают растворами поверхностно-активных веществ (жирные сульфокислоты и их аммонийные соли) для уменьшения капиллярного давления в порах.

**Термическая обработка** катализатора заключается в сушке и последующем прокаливании.

Катализатор, поступающий в отделение (цех) термической обработки, содержит до 92% влаги. В процессе сушки происходит формирование пористой структуры катализатора [35, 48, 49]. При обезвоживании геля под влиянием капиллярных сил объем его уменьшается более чем в 10 раз.

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 [32]

$$P_k = -2\sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (IV. 18)$$

где  $P_k$  — капиллярное давление;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $R_1$  и  $R_2$  — главные радиусы кривизны мениска.

Для цилиндрических пор или каналов мениск имеет одинаковую кривизну во всех направлениях радиусом  $R$ , поэтому

$$P_k = -\frac{2\sigma}{R} \quad (IV. 19)$$

Радиус цилиндрических каналов  $r_k$  при малых размерах последних, что характерно для пор в зерне, связан с радиусом кривизны

$$r_k = R \cos \theta_c \quad (IV. 20)$$

где  $\theta_c$  — краевой угол смачивания.

Перепад давления  $\Delta P$ , необходимый для преодоления капиллярного давления, равен:

$$\Delta P = P_k = -\frac{2\sigma \cos \theta_c}{r_k} \quad (IV. 21)$$

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

$$d_{\text{эkv}} = \frac{4\varepsilon}{S_{\text{уд}}(1-\varepsilon)} \quad (IV. 22)$$

где  $\varepsilon$  — порозность;  $S_{\text{уд}}$  — удельная поверхность осадка.

Тогда для сферических частиц осадка или сферических глобул, составляющих зерно:

$$\Delta P = \frac{\sigma \cos \theta_c (1-\varepsilon) S_{\text{уд}}}{\varepsilon} \quad (IV. 23)$$

Для несферических частиц осадка:

$$\Delta P = \frac{6\sigma \cos \theta_c (1 - \varepsilon)}{\Phi d\varepsilon} \quad (\text{IV. 24})$$

где  $\Phi$  — коэффициент формы частиц.

Капиллярным силам, стремящимся при сушке стянуть скелет геля, противостоит сопротивление скелета, механическая прочность которого возрастает при обезвоживании вследствие уплотнения геля.

Конечная пористая структура фиксируется тогда, когда прочность каркаса станет достаточной, чтобы противостоять нагрузке капиллярного давления [16, 46, 50]. Таким образом, уменьшение поверхностного натяжения промывной жидкости и лиофильности мицелл должно вести к уменьшению  $\Delta P$  и повышению размеров пор приготовленного катализатора.

Из промывочного чана по желобам гранулы с транспортной жидкостью поступают в буферные емкости, далее через выгрузную трубу в сепарационное устройство, где происходит отделение их от транспортной жидкости. Через специальный загрузочный бункер катализатор подают на ленту конвейерной сушилки, а транспортная жидкость самотеком возвращается в отделение мокрой обработки.

**Сушку катализатора** (рис. 45)

производят горячей паровоздушной смесью, подогреваемой в калориферах. Время сушки 4 ч. Сушилка делится на 3 основные зоны по ходу катализатора: 1) предварительного подогрева при 90—95 °С; 2) сушки при 150—170 °С; 3) пропарки при ~100 °С. В каждой зоне установлены отдельные калориферы и вентиляторы. В последней зоне катализатор обрабатывают острым паром для ликвидации внутренних напряжений, приводящих к растрескиванию зерна. Высушенная масса имеет потери при прокаливании 8—12% за счет дегидратации глобул (удаление поверхностных ОН-групп).

**Прокалочная печь** — шахта из нержавеющей стали квадратного сечения, снабженная рубашкой и теплоизоляцией. В ней катализатор, медленно опускаясь, проходит также 3 зоны (рис. 46): предварительного подогрева в верхней части печи, прокаливания при 750 °С и охлаждения. С повышением температуры прокаливания механическая прочность катализатора возрастает, одновременно уменьшается его удельная поверхность, а, следовательно, и активность. Оптимальной является температура 750 °С. На

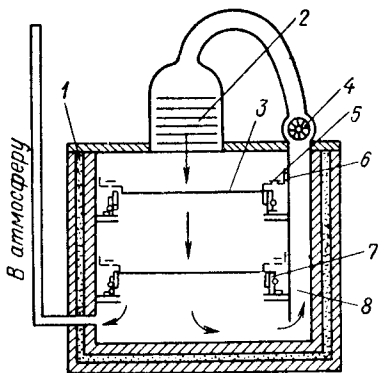


Рис. 45. Схема движения паровоздушной смеси в сушилке:

1 — теплоизоляция; 2 — калорифер; 3 — лента; 4 — вентилятор; 5 — уплотнение; 6 — угольник; 7 — ролик; 8 — воздуховод.



выходе из печи температура катализатора составляет ~60 °С. Катализатор находится в печи ~70 ч. В зонах подогрева и охлаждения имеются теплообменники; обогрев производят топочными газами.

При недостаточном прокаливании в порах остается влага, что приводит к «усадке» катализатора при крекинге. Кокс, осаждающийся в порах, при катализе будет препятствовать «усадке», что приведет к разрушению гранул, поэтому влажность катализатора строго контролируют.

В соответствии с ТУ катализатор должен соответствовать следующим требованиям:

Целых шариков, %, более . . . . .	86
Износ шариков (определяют в эрлифте), %, менее	13
Потери при прокаливании (определяют при 800 °С), не более . . . . .	2,5
Индексы, %:	
активности *, более . . . . .	37
стабильности, не менее . . . . .	26

\* Под индексом активности понимают весовой выход продуктов крекинга, имеющих температуру кипения >200 °С. Определение производят при 450 °С.

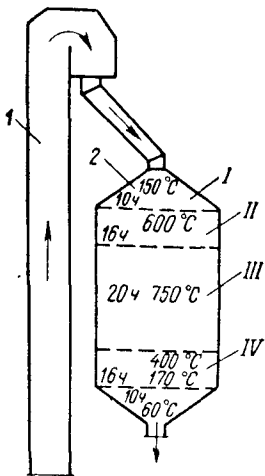


Рис. 46. Схема движения катализатора в прокалочной печи:

Зоны — I, II — подогрева; III — прокаливания; IV — охлаждения; 1 — элеватор; 2 — прокалочная печь.

Отходы производства в виде нестандартных частиц используют для получения порошкообразных алюмосиликатных катализаторов и адсорбентов, путем размола массы на различных мельницах.

*Микросферические катализаторы*, применяемые в процессах с кипящим слоем, готовят в виде золья или легкоподвижного пептизированного гидрогеля, которые распыляют в жидкую углеводородную или газообразную

среду [43]. Основой большинства способов получения указанных катализаторов является распылительная сушка. Чрезвычайно важно соблюдать требуемый гранулометрический состав катализатора, который зависит прежде всего от способов распыления и конструкции распылителей.

### Производство бариевой алюмованадиевой контактной массы (БАВ)

БАВ — солевой осажденный катализатор, применяемый в серноокислотной промышленности для окисления сернистого ангидрида [25, 51—56]. Бариевая алюмованадиевая масса представляет собой смесь примерно следующего состава:  $V_2O_5 \cdot 12SiO_2 \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 3BaO \cdot nKCl$  со следующим содержанием:

$V_2O_5$ . . . . .	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 обрабатывают сернистым ангидридом при высокой температуре, насыщают серным ангидридом и тем самым активируют (см. стр. 120). Катализатор выпускают в виде белых гранул диаметром 5—6 мм и высотой 7—15 мм. После обработки сернистым ангидридом гранулы окрашиваются в цвета от желтого до коричневого.

Основные характеристики катализатора:

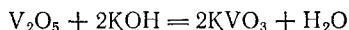
	До насыщения SO <sub>2</sub>	После насыщения SO <sub>2</sub>
Плотность, г/см <sup>3</sup> :		
насынная . . . . .	0,45—0,5	0,65
истинная . . . . .	2,2—2,25	2,5
кажущаяся . . . . .	0,9	1,2
Преобладающий размер пор, Å . .	100—600	700—1000
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . .	30	8

Механическая прочность, определенная в стандартных условиях, увеличивается в процессе насыщения с 70 до 95% [57].

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.

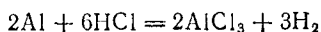
Технологическая схема производства представлена на рис. 47.

**Приготовление исходных растворов** KVO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> и BaCl<sub>2</sub> производят в катализаторном цехе. Щелочной раствор KVO<sub>3</sub>, содержащий 40—70 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, получают по реакции:



В железный бак 1 (см. рис. 47), снабженный мешалкой и паровым обогревом, заливают отмеренное количество воды, загружают техническую пятиокись ванадия и добавляют раствор KOH. Техническая пятиокись ванадия является отходом металлургических заводов и содержит от 50 до 75% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Получение ванадиевых щелоков — процесс периодический. Перемешивание реагентов и нагрев их паром до 90—100 °С проводят в течение 1,5—2 ч после чего прекращают доступ пара, останавливают мешалку, отстаивают раствор от твердого шлама, присутствующего в технической V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и осторожно перекачивают жидкость центробежным насосом в сборник 6. Мольное соотношение K<sub>2</sub>O:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в готовом растворе должно быть 2—3. Кислый раствор AlCl<sub>3</sub> с содержанием 90—140 г/л Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовят в железном гуммированном баке 3, снабженном мешалкой. В бак предварительно заливают очищенную от следов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соляную кислоту, затем вносят металлический алюминий.

Образование AlCl<sub>3</sub> идет по реакции:



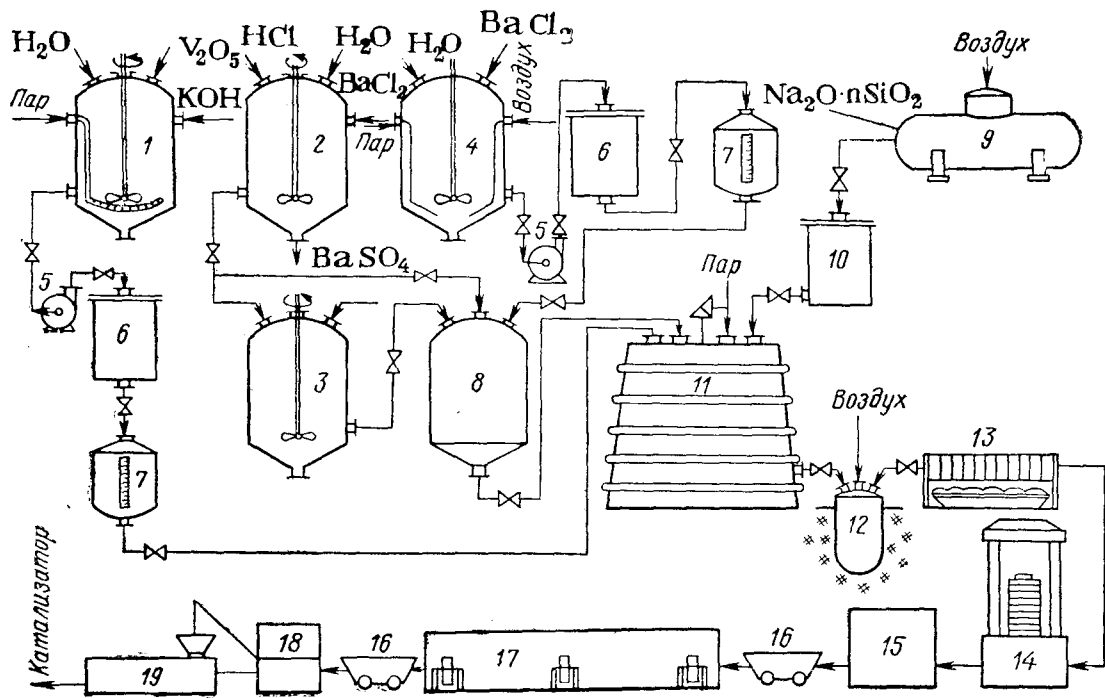
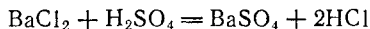


Рис. 47. Схема производства ванадиевой контактной массы БАВ:

1—бак с мешалкой для растворения  $V_2O_5$ ; 2—бак с мешалкой для очистки  $HCl$ ; 3—бак с мешалкой для приготовления раствора  $AlCl_3$ ; 4—бак для растворения  $BaCl_2$ ; 5—центробежный насос; 6—сборник; 7—мерник; 8—смеситель для кислых растворов; 9—цистерна с жидким стеклом; 10—сборник для жидкого стекла; 11—реактор; 12—монжус; 13—фильтр-пресс; 14—гидравлический пресс; 15—формовочная машина; 16—вагонетка; 17—туннельная сушилка; 18—шкаф для просева; 19—вибросито.

Раствор должен содержать некоторое избыточное количество кислоты ( $\sim 0,5$  моль на 1 моль  $Al_2O_3$ ). Реакцию проводят при перемешивании и нагревании до  $50^\circ C$ . Примесь  $H_2SO_4$  в технической соляной кислоте (не более 0,5%) удаляют с помощью раствора  $BaCl_2$  в реакторе 2:

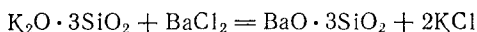
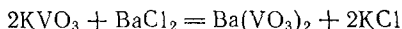


Наличие  $H_2SO_4$  при осаждении контактной массы недопустимо, так как образующийся  $BaSO_4$  ухудшает качество получаемого осадка.

Растворяют  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  в воде в железном реакторе 4. Воду нагревают острым паром до  $90-100^\circ C$ , и при непрерывном перемешивании сжатым воздухом в аппарат загружают технический  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ . Растворение соли считают законченным при достижении плотности раствора  $1,24 \text{ г/см}^3$ . После отстаивания в течение 4 ч раствор перекачивают в сборник 6, где доводят его до нужной плотности ( $\sim 1,2 \text{ г/см}^3$ ) и далее через мерник 7 переводят в смеситель для кислых растворов 8. Жидкое калиевое 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 —  $K_2O \cdot 3SiO_2$ .

Осаждение катализатора производят в деревянном чане 11 с мешалкой, куда заливают сначала раствор  $KVO_3$  через мерник 7 и  $K_2O \cdot nSiO_2$  из сборника 10. Смесь нагревают острым паром до  $70^\circ C$  при непрерывном перемешивании. Из бака 8 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 рН 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 твердого вещества в пульпе  $m_0$  вычисляют по уравнению

$$m_0 = m/\rho_{ТВ} : 1/\rho_{СУСП} = m\rho_{СУСП}/\rho_{ТВ} \quad (IV. 25)$$

где  $m$  — массовая доля твердой фазы;  $\rho_{ТВ}$  — плотность твердой фазы;  $\rho_{СУСП}$  — плотность суспензии.

Плотность суспензии можно определить, принимая удельный объем последней за сумму удельных объемов твердой и жидкой фаз:

$$\frac{1}{\rho_{\text{сусп}}} = \frac{m}{\rho_{\text{тв}}} + \frac{1-m}{\rho_{\text{ж}}} \quad (\text{IV. 26})$$

$$\rho_{\text{сусп}} = \frac{1}{\frac{m}{\rho_{\text{тв}}} + \frac{1-m}{\rho_{\text{ж}}}} \quad (\text{IV. 27})$$

Осадок в виде пульпы из реактора 11 самотеком сливается в манжус 12. Из него сжатым воздухом пульпу передавливают в фильтр-пресс 13, 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 150—170 кгс/см<sup>2</sup>. 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 (IV. 23), (IV. 24), можно определить давление, которое необходимо приложить к осадку для удаления из него влаги.

**Формовка контактной массы** осуществляется на грануляционной экструзионной машине 15 (см. рис. 47). При вращении лопастного винта в корпусе машины, контактная масса продавливается через решетку с отверстиями диаметром 4—6 мм и падает на железные противни, которые загружают на вагонетки 16 и транспортируют в туннельную сушилку 17.

**Сушку гранул** осуществляют 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 9 вагонеток. В среднем на каждую вагонетку ставят 96 противней, размером 60 × 70 см. Продолжительность сушки гранул составляет не менее 30 ч при 40 °С в начале и 115 °С в конце сушилки. 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 <sub>2</sub> в воздухе, объемн. % . . . . .	10
Объемная скорость газоздушного потока, ч <sup>-1</sup> . . . . .	4000

При этих технологических параметрах степень превращения SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> должна составлять не менее 86%.

Катализатор, содержащий хлориды, не активен. Его активируют путем обработки сернистым ангидридом при 400—600 °С. Образующийся при этом SO<sub>3</sub> вытесняет хлор. Обычно активацию

проводят в сернокислотных цехах после загрузки массы в промышленный контактный аппарат. Вследствие экзотермичности процесса окисления  $\text{SO}_2$  и взаимодействия образовавшегося  $\text{SO}_3$  с компонентами катализатора контактная масса сильно разогревается [60]. Необходимо следить, чтобы температура в аппарате не превышала  $600^\circ\text{C}$ . Насыщение начинают с малых ( $\sim 0,5$  объемн. %) концентраций сернистого ангидрида, постепенно повышая их и доводя до рабочих (обычно  $\sim$  объемн. %). Конец насыщения определяют по отсутствию хлора в отходящем газе.

В насыщенном катализаторе активаторы присутствуют в виде легкоплавких сульфатов или пиросульфатов состава  $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SO}_3$  ( $n = 1-4$  в зависимости от условий). В процессе катализа контактная масса представляет собой пористый носитель, поверхность пор которого смочена пленкой раствора  $\text{V}_2\text{O}_5$  в жидком пиросульфате калия [61, 62].  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по-видимому, стабилизирует структуру носителя  $\text{SiO}_2$  и  $\text{BaSO}_4$ .

Срок службы катализатора составляет около 3 лет.

### Производство таблетированных железохромовых катализаторов конверсии окиси углерода

Железохромовые контактные массы используют для конверсии окиси углерода с водяным паром. Конверсия  $\text{CO}$  является составной частью процесса производства водорода для синтеза аммиака и гидрирования органических соединений. Различают катализаторы по содержанию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (от 5 до 15 вес. %), наличию других добавок (окислы магния, алюминия, цинка, калия) и способу приготовления [63, 64].

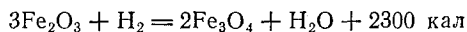
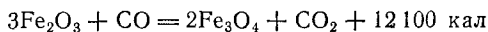
Рассмотрим способы приготовления и свойства двух отечественных промышленных контактных масс, марок 481-10 и 482.

**Катализатор** марки 481-10 выпускают в виде таблеток с характеристиками [65—67]:

Диаметр, мм . . . . .	12—13	Пористость, % . . . . .	$\sim 50$
Высота, мм . . . . .	10—12	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	66—70
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ :		Состав, вес. %:	
насыпная . . . . .	1,1—1,3	окислы железа . . . . .	84—90
кажущаяся . . . . .	1,9	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	9—11
истинная . . . . .	3,9	$\text{SO}_4^{2-}$ . . . . .	$< 0,15$

Предполагают, что окислы образуют твердые растворы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  шпинельного типа. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллической решетке  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  замещаются на  $\text{Cr}^{3+}$ . При этом избыток окиси хрома присутствует в виде свободной фазы и снижает активность катализатора [68]. Активной частью катализатора является магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В первоначальный же состав массы входит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  — кристаллическая окись железа ромбоэдрической структуры. Для превращения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в активный магнетит катализатор восстанавливают газовой смесью, содержащей  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Восстановление обычно производят в цехах-потребителях катализатора. Процесс идет при

температуре, не превышающей 500 °С, и атмосферном давлении [2].  
Имеют место следующие реакции:



Процесс приготовления катализатора включает стадии: 1) приготовление исходных растворов; 2) соосаждение гидроокисей; 3) промывка и фильтрование осадка; 4) сушка и прокаливание; 5) формовка гранул. Технологическая схема представлена на рис. 48. Исходные соли —  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (иногда вместо

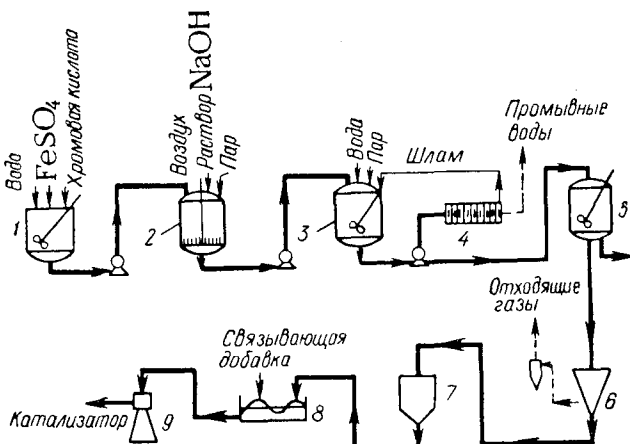
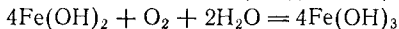
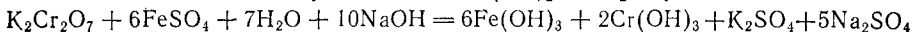
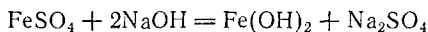


Рис. 48. Схема производства железно-хромового таблетированного катализатора:

1 — смеситель для растворения; 2 — реактор для осаждения; 3 — промывной бак; 4 — фильтр-пресс; 5 — бак-хранилище; 6 — распылительная сушилка; 7 — циклон; 8 — смеситель; 9 — таблеточная машина.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  используют  $\text{CrO}_3$ ) берут в соотношении, необходимом для получения катализатора требуемого состава, и растворяют в воде в баке 1 с мешалкой, изготовленном из нержавеющей стали. Далее раствор насосом перекачивают в реактор 2, где под действием щелочи идет осаждение:



Для перемешивания смеси и доокисления железа (II) через раствор барботируют воздух, а для подогрева используют острый пар. Полученную пульпу подают насосом в промывной бак 3 с турбинной мешалкой. Окончательная отмывка от сульфатов натрия и калия достигается на фильтр-прессе 4. Время отмывки рассчитывают по формуле (IV. 11). Отмытую суспензию хранят в баке 5, откуда ее непрерывно подают на сушку в распылительную су-

шилку 6. Обогрев осуществляют воздухом или топочными газами при 400—450 °С. Условия термообработки (температура и время) сильно влияют на свойства катализатора. Термообработка при более высоких температурах (~600 °С) приводит к полной дезактивации. С уменьшением длительности прокаливания уменьшается прочность катализатора [69, 70].

Гидроокиси легко дегидратируются по реакциям:  $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Полученную при термообработке мелочь отделяют в циклоне 7; рабочая фракция поступает в смеситель 8, куда вводят тальк и графит. Грануляцию массы проводят на таблеточной машине 9.

Пористость  $\varphi_{\text{св}}$  получаемых гранул в значительной степени определяется давлением прессования  $P$ :

$$\varphi_{\text{св}} = \varepsilon e^{-aP} \quad (\text{IV. 28})$$

где  $\varepsilon$  — 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.

Активность катализатора определяется степенью конверсии, которая при определенных условиях:

Температура, °С . . . . .	420—430
Объемная скорость, ч <sup>-1</sup> . . . . .	600
Состав газа . . . . .	29% СО и 46% Н <sub>2</sub>
Объемное соотношение Н <sub>2</sub> О (пар): газ	3:1

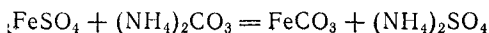
должна составлять не менее 95% от равновесного выхода.

Срок службы катализатора не превышает 2 лет. Он необратимо дезактивируется сернистыми соединениями [71]. Целесообразно использовать этот катализатор только во II ступени конверсии. Производят его в небольших количествах.

**Катализатор марки 482** мало отличается от 481-10 по химическому составу (окислы железа ~88%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~6,3%; CrO<sub>3</sub> ~1,7%; K<sub>2</sub>O ~1,2%) и также является среднетемпературным катализатором, работающим при 380—520 °С [2, 72]. Катализатор марки 482 имеет следующие характеристики:

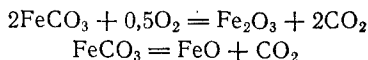
Плотность, г/см <sup>3</sup>	
насыпная . . . . .	1,15
кажущаяся . . . . .	2,6
истинная . . . . .	4,4
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	21—22
Пористость, % . . . . .	~48

Готовят его осаждением карбоната железа при 60—68 °С из раствора сульфата железа с помощью карбоната аммония:

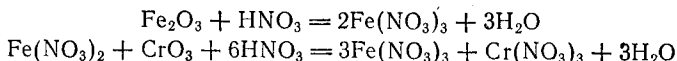




Карбонат железа промывают методом декантации, фильтруют, сушат и прокаливают при 600 °С. Получают закись-окись железа по реакциям:



При смешении окислов железа с  $\text{CrO}_3$  и  $\text{HNO}_3$  протекают реакции:



Полученную однородную массу формируют на шнек-прессе, сушат и прокаливают при 550 °С. При этом соли разлагаются:

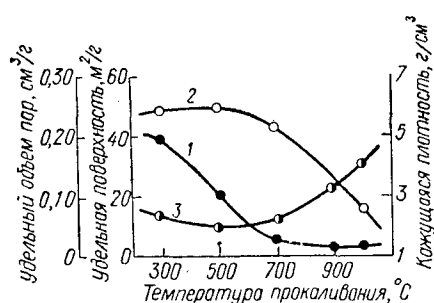
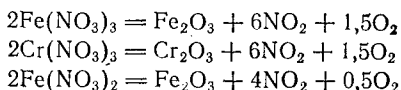


Рис. 49. Зависимость удельной поверхности (кривая 1), удельного объема пор (кривая 2) и кажущейся плотности (кривая 3) катализатора марки 482 от температуры прокаливания.

Изменение физических характеристик катализатора в зависимости от термического воздействия показано на рис. 49. Увеличение кажущейся плотности катализатора сопровождается соответствующим уменьшением удельного объема пор. Заметное уменьшение удельной поверхности начинается при 300 °С и происходит в основном из-за уменьшения степени шероховатости стенок пор. Катализатор марки 482

более устойчив к действию сернистых соединений и нашел более широкое применение в промышленности, чем 481-10. Срок службы его составляет ~ 3 лет.

### Производство кадмий-кальций-фосфатного катализатора синтеза ацетальдегида из ацетилена

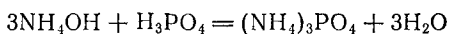
Кадмий-кальций-фосфатную контактную массу, используемую для парофазной гидратации ацетилена, выпускают в виде цилиндрических гранул серого цвета, состоящих из смеси соединений  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cd}$  и фосфора. Диаметр гранул равен их высоте и достигает 5 мм. Состав катализатора (в вес. %):  $\text{CdO}$  — 10—13;  $\text{CaO}$  — 40—45;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 41—45. Для лучшей избирательности необходимо, чтобы 10—15% фосфатов, входящих в состав массы, представляли собой кислые соли [73]. 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 3, для кислых — 2). При оптимальном составе катализатора это отношение должно

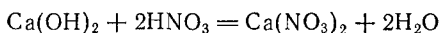
составлять 2,65—2,90. Масса с отношением  $\text{MeO}/\text{P}_2\text{O}_5 < 2$  имеет низкую прочность и не может быть сформована, а с отношением  $\text{MeO}/\text{P}_2\text{O}_5 > 2,9$  — обладает малой избирательной способностью [74]. Насыпная плотность катализатора составляет 0,7—0,9 г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность — 90 м<sup>2</sup>/г, механическая прочность, определенная в стандартных условиях (см. гл. VI, стр. 310), — 60%.

Основные этапы производства: 1) приготовление рабочих растворов фосфата аммония, аммиачной воды, нитратов кальция и кадмия; 2) осаждение фосфатов Ca и Cd; 3) фильтрование; 4) сушка и таблетирование осадка. Технологическая схема производства катализатора представлена на рис. 50.

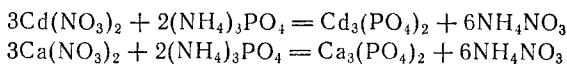
В баке 2, снабженном мешалкой, разбавляют аммиачную воду от концентрации 20—25%  $\text{NH}_3$  до содержания 90—100 г/л  $\text{NH}_3$ . В реакторе с мешалкой 1 готовят раствор фосфата аммония. Для этого в реактор заливают воду, насосом из хранилища подают ортофосфорную кислоту, из разбавителя 2 — аммиачную воду. При температуре, не превышающей 35 °С, идет реакция:



Тепло 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 фосфата кальция и кадмия. Раствор  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  готовят в баке с мешалкой 7, приливая раствор  $\text{HNO}_3$  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  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , приготовленный в баке 11 растворением сухой соли кадмия в воде. Осаждение фосфатов кальция и кадмия производят в реакторе 6 в течение 2 ч при 30 °С. Далее 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:



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 таблетировуют.

В процессе работы содержащиеся в катализаторе кислые фосфаты переходят в пирофосфаты, и таким образом катализатор представляет собой смесь средних фосфатов и пирофосфатов Ca

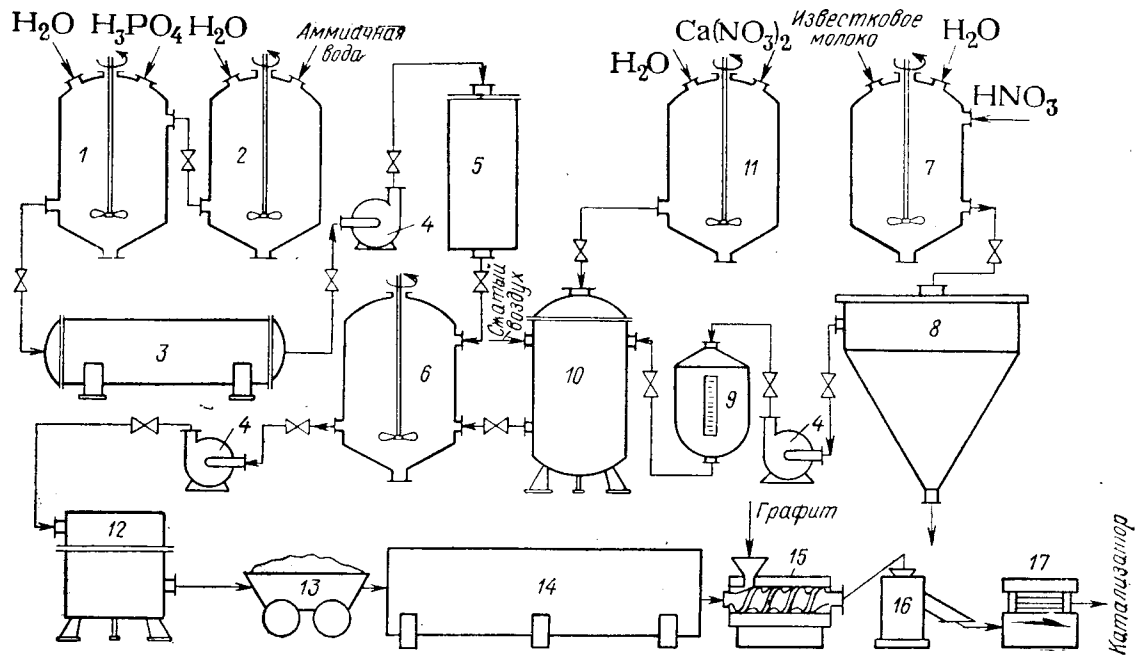
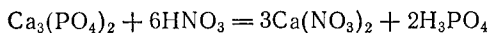
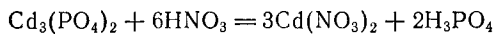


Рис. 50. Схема производства кадмий-кальций-фосфатной контактной массы:

- 1—бак-реактор; 2—бак-разбрызгиватель; 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.

и Cd. В производстве используют также отработанный катализатор, который растворяют в азотной кислоте при  $\sim 80^\circ\text{C}$ :



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.

### **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 эпикаталитическим изменением межатомных расстояний в катализаторе или модификацией «валентности» вследствие включения 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. [75]. Для синтеза металлических катализаторов вначале получают на носителях их окислы, 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 [75].

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 сотен атмосфер. 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 пропитывающим раствором, а затем поднимаются и перемешаются 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. 6) [76].

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 желательнее иметь мультипористый носитель с крупными транспортными порами и развитой внутренней поверхностью за счет мелких пор, ответвляющихся от транспортных. В результате активный компонент в каждом конкретном случае наносится до определенного опти-

Влияние числа пропиток на содержание активных компонентов в катализаторе (в пересчете на металл)

Носитель	Активный компонент	Содержание активного компонента (в %) при числе пропиток				Коэффициент обогащения при числе пропиток		
		1	2	3	4	2	3	4
Алунд . . . . .	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	—	6,7	9,6	12,2	—	1,43	1,27
Алюмогель . . . . .		13,0	23,0	32,0	—	1,77	1,39	—
Кизельгур таблетированный . . . . .	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$	10,0	18,0	24,0	28,0	1,80	1,33	1,17
Муилит . . . . .		2,4	4,8	6,8	8,5	2,00	1,42	1,47

мума, который зависит от размера пор. Оптимальное содержание солей на носителе определяется эмпирически. Важен и размер частиц катализатора, который определяет скорость пропитки. Для равномерного покрытия солями внутренней поверхности всегда предпочтительнее мелкозернистый катализатор.

Время пропитки  $\tau$  в ряде случаев можно рассчитывать, используя уравнение Эйнштейна [2]

$$\tau = \frac{r^2}{2D_0} \quad (\text{IV. 29})$$

где  $r$  — средняя длина пути диффундирующего компонента в поре, которую условно принимают равной радиусу зерна;  $D_0$  — эффективный коэффициент диффузии реагента в порах зерна, слагающийся из конвективного  $D_K$  и молекулярного  $D$  коэффициентов диффузии (см. гл. II).

Катализаторы, предназначенные для работы в диффузионной и кинетической областях, должны обладать различными равномерностью и глубиной пропитки. Для катализаторов, работающих во внешнедиффузионной области, вероятно, более приемлем метод пропитки рассчитанным количеством раствора.

Время пропитки  $\tau$  слоя пористого тела толщиной  $l$  можно выразить формулой [77, 78].

$$\tau = A \frac{2l^2\mu}{r_0\sigma \cos \theta_c} \quad (\text{IV. 30})$$

где  $A$  — коэффициент, зависящий от различных параметров (см. гл. II);  $r_0$  — эквивалентный радиус пор;  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения;  $\theta_c$  — краевой угол смачивания;  $\mu$  — коэффициент вязкости 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 веществ в глобулярных структурах (например, силикагели, алюмогели, алюмосиликаты) можно вычислить по уравнению [79]

$$D_{\text{э}} = D \frac{\varphi_{\text{св}}^{\mu_0/\mu}}{[1 + 0,274(1 - \varphi_{\text{св}})]^2 \left(1 + 2,4 \frac{r_{\text{м}}}{r}\right)} \quad (\text{IV. 31})$$

где  $D$  — коэффициент свободной (молекулярной) диффузии исследуемого вещества в растворе;  $\mu_0$  и  $\mu$  — вязкость раствора в объеме жидкой фазы и в капиллярах пористого тела;  $\varphi_{\text{св}}$  и  $r$  — пористость и средний радиус капилляра (поры) носителя;  $r_{\text{м}}$  — радиус молекул исследуемого вещества с учетом их ассоциации или сольватации в растворе.

Величина  $\mu/\mu_0$  определяется радиусом капилляров данного пористого материала и практически не зависит от природы диффундирующего вещества. Так, при уменьшении радиуса капилляра с 98 до 11 Å, вязкость воды возрастает в 17 раз. Скорость диффузии пропорциональна концентрации диффундирующего компонента и площади диффузии.

Для расчета скорости диффузии вещества в растворе  $dG/dt$  можно использовать уравнение Фика (см. гл. II)

$$\frac{dG}{dt} = -D_{\text{э}}S \frac{dC}{dz} \quad (\text{IV. 32})$$

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 термобработке [80].

Суммарное содержание активных компонентов в катализаторе  $G$  определяется условиями пропитки

$$G = f(\tau, C_p, t, d_3, S_{уд}, r, D_3, \mu, U, \sigma, \theta_c, \Phi, \beta) \quad (IV. 33)$$

где  $\tau$  — время пропитки;  $C_p$  — концентрация пропиточного раствора;  $t$  — температура пропитки;  $d_3$  — размер зерен носителя;  $S_{уд}$  — удельная поверхность носителя;  $r$  — средний размер пор;  $D_3$  — эффективный коэффициент диффузии раствора;  $\mu$  — коэффициент вязкости раствора;  $U$  — объемное соотношение твердой и жидкой фазы;  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз;  $\theta_c$  — угол смачивания;  $\Phi$  — фактор формы пор;  $\beta$  — коэффициент кривизны пор.

Количество нанесенного каталитически активного вещества увеличивается во времени до насыщения носителя. Скорость нанесения (пропитки)  $dG/d\tau$  повышается с увеличением концентрации наносимых компонентов в растворе 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 сказывается положительно вследствие одновременного увеличения коэффициента диффузии и понижения вязкости. 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 содержание активных компонентов естественно будет повышаться. Однако следует иметь в виду, что в носителях глобулярной структуры удельная поверхность возрастает с понижением среднего размера пор, а скорость пропитки понижается с увеличением удельной поверхности вследствие одновременного уменьшения размера пор.

При данном эквивалентном  $r$  скорость пропитки сильно зависит от  $\Phi$ . Если фактор формы поры выражать как отношение ее периметра к среднему эквивалентному радиусу, то следует учесть, что с увеличением  $\Phi$  всегда понижается скорость пропитки, а, следовательно, и  $G$  за данное время  $\tau$ , недостаточное для полного насыщения внутренней поверхности зерна. При всех условиях скорость пропитки замедляется с увеличением  $d$  и соответственно необходимой глубины проникновения раствора в зерно  $l$ , которая при данной кривизне пропорциональна  $r_3$  зерна (или  $d_3$ ).

Естественно, что скорость пропитки снижается с увеличением кривизны пор  $\beta$ , которая при глобулярном строении носителя возрастает по мере уменьшения глобул ( $a$ , следовательно, и  $r$ ), а также сильно зависит от способа упаковки глобул (см. гл. III). Скорость пропитки, а следовательно и  $G$ , повышается с уменьшением



объемного отношения  $T: \mathcal{K} = U$ , особенно при достаточно эффективном перемешивании.

Количество нанесенного вещества и скорость пропитки в наибольшей степени определяется свойствами носителя, наносимых компонентов и растворителя и прежде всего сорбционной способностью носителя по отношению к компонентам раствора, растворимости компонентов в среде (при нерастворимом носителе), а также степенью лиофильности носителя и т. д.

*Влияние природы взаимодействующих компонентов* иногда выражают через коэффициенты поверхностного натяжения  $\sigma$  на границах Т—Ж, Ж—Т, Т—Т, а также угол смачивания  $\theta_c$ , выражающий степень лиофильности. Смачивание твердой поверхности носителя жидкостью (раствором) происходит при всех методах пропитки. Условия смачивания [32] могут быть определены энергетическими соотношениями в системе, т. е. величинами свободной энергии на межфазных поверхностях и соотношением между силами адгезии и когезии [81].

*Под адгезией* понимают силу сцепления между двумя приведенными в соприкосновение разнородными телами (жидкость — твердое тело). *Когезией* называется сила притяжения между одинаковыми молекулами или частицами [32]. Адгезия определяется работой, которую нужно затратить, чтобы разделить 2 фазы, имеющие поверхность соприкосновения, равную 1 см<sup>2</sup>.

Для поверхности раздела твердое тело — жидкость работа адгезии  $\omega_{T-J}$  выражается уравнением

$$\omega_{T-J} = \sigma_{T-G} + \sigma_{J-G} - \sigma_{T-J} \quad (IV. 34)$$

где  $\sigma_{T-G}$ ,  $\sigma_{J-G}$ ,  $\sigma_{T-J}$  — поверхностные натяжения на границах твердое тело — газ, жидкость — газ и твердое тело — жидкость, соответственно.

Работа когезии и жидкости однофазной системы равна:

$$\omega_J = 2\sigma_{J-G} \quad (IV. 35)$$

Чем меньше работа когезии жидкости  $\omega_J$ , а, следовательно, и поверхностное натяжение последней и, чем больше работа адгезии жидкости к твердому телу  $\sigma_{T-J}$ , 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  $\theta_c$  определяют из уравнения:

$$\cos \theta_c = \frac{\sigma_{T-G} - \sigma_{T-J}}{\sigma_{J-G}} \quad (IV. 36)$$

Точных методов измерения  $\sigma_{T-G}$  нет, поэтому для определения работы адгезии на границе раздела твердое тело — жидкость пользуются уравнением:

$$\omega_{T-J} = 2\sigma_{J-G}(1 + \cos \theta_c) \quad (IV. 37)$$

$$\omega_{\tau-ж} = 2\sigma_{ж-г} \quad (IV. 38)$$

Влияние пористости, кратко изложенное выше, осложняется тем, что в природных и синтетических носителях существуют тупиковые поры, причем объем их измеряется величинами, сопоставимыми с общим объемом пор. То же можно сказать и о поверхности носителей [82]. 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 защемленный в тупиковых порах воздух [82—84]. 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 [84]. В сквозном капилляре

$$P_{дв} = P_k - \rho g l \sin \beta \quad (IV. 39)$$

где  $P_k$  — капиллярное давление;  $\rho$  — плотность жидкости;  $g$  — ускорение свободного падения;  $l$  — глубина пропитки;  $\beta$  — фактор кривизны капилляра (поры).

Для тупиковых пор справедлива зависимость

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{r^2}{8\mu l} \left( P_k + P_0 - P_0 \frac{l_n}{l_n - l} - \rho g l \sin \beta \right) \quad (IV. 40)$$

где  $dl/d\tau$  — средняя линейная скорость пропитки;  $P_0$  — начальное давление газа в поре;  $l_n$  — длина поры.

Одним из применяющихся способов интенсификации капиллярной пропитки является упомянутое выше (стр. 128) 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 защемленного воздуха и равна:

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{r^2}{8\mu l} \left( P_k + P_0 - P_{\text{вак}} \frac{l_n}{l_n - l} - \rho g l \sin \beta \right) \quad (IV. 41)$$

Доля защемленного воздуха зависит от пористой структуры носителя, формы его зерна и свойств жидкости. Большое количество воздуха защемляется при погружении в жидкость с высокой вязкостью. Пузырьки воздуха выходят через крупные трещины или поры носителя, где капиллярное давление значительно меньше среднего капиллярного давления.

## Методы пропитки

Известно несколько методов пропитки, которые применяют в зависимости от соотношения параметров в уравнении (IV. 32).

**Метод окунания** [3, 21, 53, 85—88]. 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. 51. 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.

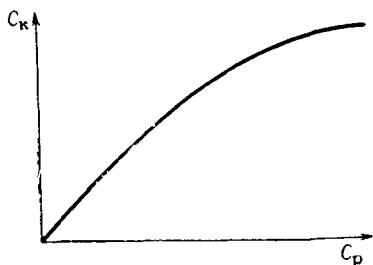


Рис. 51. Зависимость концентрации соли в носителе (или катализаторе)  $C_k$  от концентрации пропиточного раствора  $C_p$ .

При совместной адсорбции электролитов с одноименными ионами на пористом носителе возможны 3 случая: 1) отсутствие влияния одного вещества на адсорбцию другого; 2) общий случай — 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 силовому полю поглотителя и потому наиболее устойчиво в твердой фазе [89].

По рассмотренному методу получают достаточно однородные по составу катализаторы. Однако имеются большие потери активных компонентов в избытке раствора, остающегося после пропитки. Утилизировать отработанный пропиточный раствор не всегда возможно из-за наличия в нем вредных примесей (например, кремневой кислоты при использовании в качестве носителя силикатов и алюмосиликатов).

**Метод опрыскивания** [27, 90, 91]. Носитель опрыскивают раствором активных солей. При этом нет потерь пропиточного раствора, что особенно важно при нанесении 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.

**Пропитка с упариванием раствора** [3, 27, 92] применяется 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.

**Пропитка расплавом солей** применяется в тех случаях, когда отсутствуют растворители, позволяющие проводить пропитку из растворов [2, 3]. В этом случае носитель погружают в расплав солей, содержащий активные компоненты в заданном соотношении, перемешивают, извлекают из аппарата и подвергают термической обработке.

### Характеристика важнейших носителей

Катализаторы могут быть изготовлены как на носителях с малой удельной поверхностью (диатомит, пемза, асбест), так и с высокоразвитой поверхностью ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , силикагель, глины, алюмосиликаты) [93—95].

Рассмотрим некоторые наиболее часто используемые в промышленности носители.

**Пемза** [75, 96, 97] — природный материал, пористая разновидность вулканического стекла. Она представляет собой смесь силикатов натрия, калия, кальция, алюминия, магния, железа и имеет следующие характеристики:

Состав, вес. %	
$\text{SiO}_2$ . . . . .	60—70
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	15—20
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	3—4
$\text{CaO}$ . . . . .	2—3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	1—3
Пористость, % . . . . .	~60
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ . . . . .	~10

Перед использованием кислотами из пемзы удаляют примеси железа и алюминия. Пемза — крупные частицы размером 2—8 мм является непрочным, легким носителем.

**Асбест** — группа минералов, имеющих волокнистое строение [95, 97]. По химическому составу асбестовые минералы представляют собой различные водные силикаты магния, железа, кальция и натрия.

Асбест обладает высокой жаропрочностью, легко подвергается обработке, устойчив к химическим воздействиям, имеет развитую

поверхность (до 150 м<sup>2</sup>/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 [53, 98—102], что обеспечивает носителю большую пористость и легкость.

Основные характеристики диатомита:

Состав, вес. %:	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	70—90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2—10
CaO + MgO . . . . .	4
Пористость, % . . . . .	60—80
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	10—50

Диатомит механически не прочен, используется в виде крупных зерен.

**Металлокерамика** [103] — 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.

**Уголь** [104—106] — самый разнообразный, животного и растительного происхождения — костный, древесный, сахарный и пр. Получают его термообработкой сырья без доступа воздуха и дальнейшей активацией водяным паром, СО<sub>2</sub> и некоторыми другими соединениями. Пористость — 60—70%, удельная поверхность — до 1200 м<sup>2</sup>/г. Выпускается уголь в виде порошка или гранул, его марка определяется исходным сырьем, способом активации, формой частиц. Угли, приготовленные различными способами, различаются по составу и структуре, содержат примеси посторонних веществ, что оказывает влияние на их адсорбционные и каталитические свойства.

**Силикагели** [104, 107—109] — твердые стекловидные прозрачные или матовые зерна пористого строения. В зависимости от формы частиц силикагель бывает кусковой и гранулированный. Промышленность выпускает тонкопористый ( $d = \sim 30 \text{ \AA}$ ) и крупнопористый ( $d = \sim 100 \text{ \AA}$ ) силикагели. Пористость в зависимости от марки колеблется в пределах 20—60%, удельная поверхность составляет 200—800 м<sup>2</sup>/г. В зависимости от природы и скорости каталитического процесса к силикагелю как носителю каталитически активной массы предъявляют различные требования в отношении чистоты, величины удельной поверхности, пористой структуры и прочности.

Выпускаемый промышленностью силикагель (марки: КСМ, ШСМ, МСМ, АСМ, КСК, ШСК, МСК, АСК) получают взаимодей-

ствием щелочного силиката и серной кислоты. Образующийся при этом золь застудневает в гель; последний промывают, сушат и прокачивают. Приготовленные таким образом гели имеют однородную пористую структуру и содержат значительные количества примесей [110]. Предложен способ получения силикагеля в высокодисперсном состоянии [111]. Приготовленный таким образом гидрогель  $\text{SiO}_2$  легко промывается и может быть отформован в гранулы правильной формы. Получение формованного геля осуществляют по схеме, представленной на рис. 52.

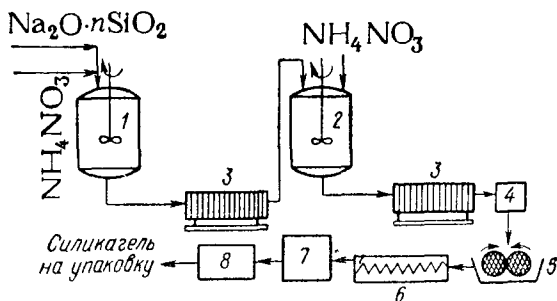


Рис. 52. Схема производства формованного силикагеля:

1, 2 — реакторы с обогревом и мешалкой; 3 — пресс-фильтр; 4 — пресс; 5 — вальцы или смеситель; 6 — формующее устройство; 7 — сушилка; 8 — прокалочная печь.

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 с плотностью 1,24 г/см<sup>3</sup>. Количество  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , необходимое для осаждения силикагеля, рассчитывают из соотношения  $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+ = 1,2$ . Конечная концентрация  $\text{SiO}_2$  в суспензии должна составлять  $\sim 5\%$ . 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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Гидрогель выдерживают в реакторе 2 при температуре осаждения и перемешивании в течение 1 ч. Осадок снова отфильтровывают и промывают на фильтре 3. Затем отжимают под прессом 4 до определенной влажности. Последняя влияет на характер пористой структуры геля и радиус пор (прокачивание при 900 °С) [110]:

Температура осаждения, °С . . . . .	70	70
Влажность пасты, % . . . . .	87	65
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	230	230
Объем пор, см <sup>3</sup> /г . . . . .	1,1	0,5
Преобладающий радиус пор, Å . . . . .	70	30
Прочность, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	130	400

Формовку осуществляют методом экструзии. Для этого пасту предварительно пластифицируют на вальцах 6 или в месильной машине до получения однородной эластичной массы. Влажные гранулы сушат на воздухе, далее при 110 °С в сушилке 7 и прокаливают при 900 °С в течение 6 ч в печи 8 с электрическим обогревом.

**Оксиды алюминия** [112—114].  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  — корунд — наиболее устойчивая форма окиси алюминия, содержащая ~ 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и небольшое количество примесей окислов титана и кремния.

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают обжигом гидроокиси алюминия при температурах до 1200 °С. При нагревании вплоть до температуры плавления (> 2000 °С) она 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 (~ 1 м<sup>2</sup>/г).

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают прокаливанием  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при 500—700 °С. По прочности он уступает корунду, но является более пористым материалом. Объем его составляет 50—70%, удельная поверхность — 120—150 м<sup>2</sup>/г.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  выступает не только в роли носителя, но и катализатора в ряде процессов: конденсации, дегидратации, гидролиза (см. табл. 1). Известно большое число способов приготовления активной  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [115—119]. Рассмотрим некоторые из них.

1. *Осаждение из кислых растворов солей алюминия (сульфата, нитрата, хлорида) растворами, имеющими основной характер (аммиак, карбонат аммония и др.)*. Процесс осуществляют следующим образом.

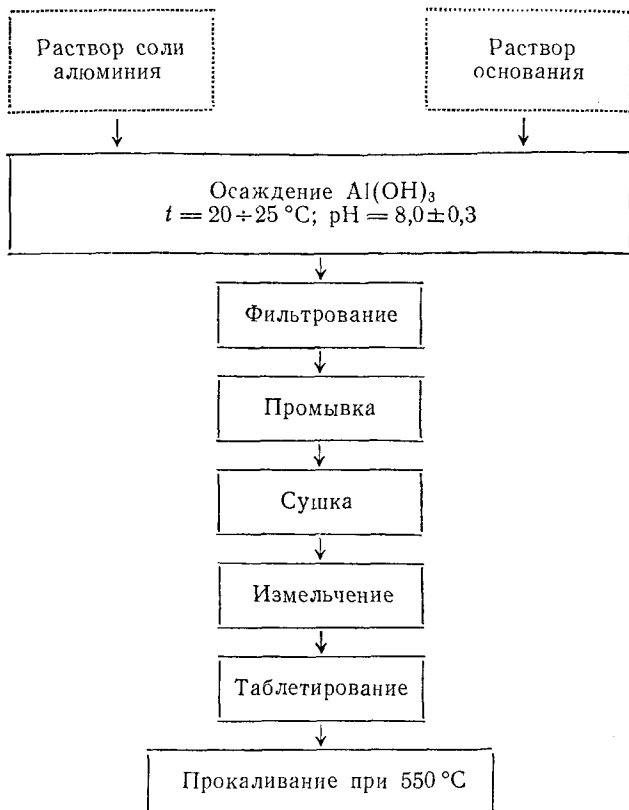
Глинозем растворяют в азотной кислоте (можно использовать также  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и другие кислоты). В результате взаимодействия солей  $\text{Al}$  с  $\text{NH}_3$  осаждается  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (схема 3).

Осадок отфильтровывают и промывают. Формовка влажной пасты приводит к получению малопрочных гранул, отличающихся низкой насыпной плотностью. Поэтому пасту предварительно высушивают, измельчают и таблетируют. Полученные таблетки достаточно прочны и обладают следующими характеристиками [120]:

Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup> . . . . .	0,60—0,65
Размер, мм . . . . .	10×10
Судь, м <sup>2</sup> /г . . . . .	~ 200
Ф <sub>св</sub> , см <sup>3</sup> /г . . . . .	0,4—0,5
r <sub>ср</sub> , Å . . . . .	40—50

2. *Осаждение из алюминатов кислотами ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) или растворами солей, типа  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$* . В этом случае глинозем растворяют в  $\text{NaOH}$ . Из полученного раствора алюмината натрия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  осаждают кислотами. Существует несколько вариантов щелочных способов приготовления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [119]. Так, готовят 2 модификации активной окиси алюминия раздельным их осаждением при разных температурах; «холодное» осаждение при 20—25 °С, «горячее» — при температурах до 100 °С. Далее эти модификации смешивают. Осаждение должно происходить при рН =

Схема 3. Приготовление  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
из кислых растворов солей алюминия



$\approx 9,3-9,5$ . При этом образуются хорошо отмывающиеся и отфильтровываемые осадки, обеспечивающие получение таблеток высокой механической прочности с насыпной плотностью  $0,5-0,65 \text{ кг/дм}^3$  [117]. При таком способе получения в осадок выпадает бемит, переходящий в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $\sim 550^\circ\text{C}$ .

Полученные таблетки катализатора имеют следующие характеристики:

Размер, мм . . . . .	$4 \times 4$
$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$ . . . . .	$180-200$
$\Phi_{св}$ , $\text{см}^3/\text{г}$ . . . . .	$0,4-0,45$
$r_{ср}$ , $\text{Å}$ . . . . .	$\sim 40$

При выборе способа производства активной окиси алюминия, помимо качества получаемого продукта, необходимо обеспечить ряд технологических требований производства: быструю и полную отмывку осадка, его хорошую фильтруемость, удовлетворительное отстаивание суспензии [119].



## Примеры производства отдельных контактных масс

**Катализаторы ГИАП для конверсии углеводородов с водяным паром.** Отечественной промышленностью освоен выпуск никелевых катализаторов (ГИАП-3 низкотемпературный, ГИАП-3 высокотемпературный, ГИАП-4, ГИАП-5), состоящих в основном, из оксидов никеля и алюминия [90, 121—129]. Для конверсии метана никелевый катализатор является лучшим [121]. Важным фактором, влияющим на активность никелевого катализатора, является подбор носителя, обеспечивающего большую механическую прочность и высокоразвитую каталитическую поверхность. Наибольшее применение в качестве носителя нашли окислы алюминия и магния, портландцемент, шамот, природные глины. Лучшими промоторами никелевого катализатора, нанесенного на окись алюминия, оказались  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ThO$ . Содержание никеля в различных катализаторах колеблется от 4 до 20%.

*Никелевый катализатор на окиси алюминия* ГИАП-3 предназначен для конверсии природного газа (метана) водяным паром в смесь окиси углерода, двуокиси углерода и водорода. Его выпускают в виде гранул серого цвета размером  $15 \times 15$  мм с содержанием  $\sim 5,1\%$   $NiO$  и  $\sim 1,3\%$  активной  $\gamma-Al_2O_3$ ; носитель сформирован из технического глинозема и занимает  $\sim 93,6\%$  общей массы. Насыпная плотность катализатора составляет  $\sim 1$  г/см<sup>3</sup>; механическая прочность на раздавливание — не менее 45 кгс/см<sup>2</sup>.

Катализатор готовят пропиткой таблеток или колец окиси алюминия смесью водных растворов нитратов  $Al$  и  $Ni$ , взятых в таких соотношениях, которые позволяют получить требуемый состав катализатора [2, 123—126]. Проникновение раствора внутрь гранул носителя определяется условиями пропитки [см. уравнение (IV.33)].

Для увеличения механической прочности и термостойкости катализатора носитель предварительно прокаливают при 1000—1200 °С в электрических печах [90]. Содержание  $SiO_2$  в носителе должно быть не более 0,5%, так как при температурах  $> 900$  °С никель образует с  $SiO_2$  неактивный силикат никеля [122]. В исходном носителе нежелательно присутствие  $CuSO_4$ , так как при восстановлении катализатора он может выделять сероводород, являющийся ядом. Пропитанный носитель прокаливают и восстанавливают водородом при 400 °С или парометановой смесью при 600—800 °С. В процессе восстановления образуется металлический никель, являющийся собственно катализатором; нитрат алюминия при этом разлагается с образованием  $Al_2O_3$ . Присутствие кислорода или большого избытка водяного пара приводит к образованию алюмината никеля  $[Ni(AlO_2)_2]$ , неактивного при конверсии метана [90].

*Активность катализатора определяют* на очищенном от сернистых соединений природном газе, содержащем не менее 90 объёмн.% метана. Газ после конверсии при 800 °С, соотношении пар: газ = 2:1, объемной скорости 2000 ч<sup>-1</sup> (по сухому исходному газу) должен содержать не более 0,6% непрореагировавшего  $CH_4$ .

**Контактная масса КС** для окисления сернистого ангидрида в кипящем слое [21—22, 85, 130—135]. 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]. Так, потери промышленного ванадиевого катализатора БАВ при работе в режиме кипящего слоя составляют за месяц не менее 8—10% от первоначальной загрузки. Износоустойчивость ванадиевых контактов значительно повышается при использовании сферического алюмосиликатного носителя [2, 130—131]. В промышленности для этой цели используют фракционные отходы алюмосиликатного катализатора крекинга нефти (фракция от 1 до 2 мм).

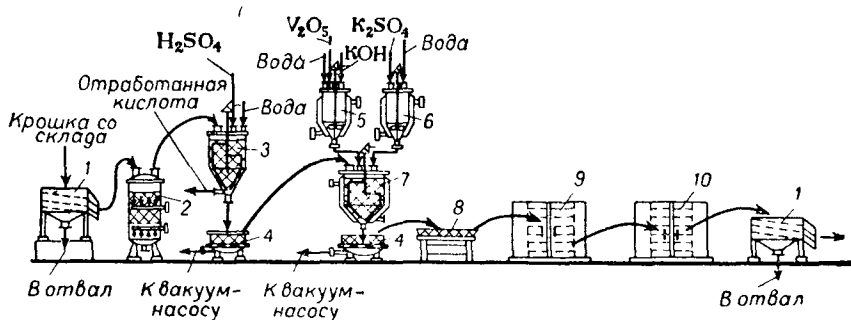


Рис. 53. Схема производства ванадиевого катализатора КС:

1—сито; 2—аппарат для пропарки носителя; 3—аппарат для обработки носителя серной кислотой; 4—нутч-фильтр; 5—аппарат для приготовления раствора  $KVO_3$ ; 6—аппарат для приготовления раствора  $K_2SO_4$ ; 7—аппарат для пропитки; 8—противень; 9—сушилка; 10—прокалочная печь.

Катализатор КС представляет собой матовые сферические гранулы темно-желтого цвета и имеет следующие характеристики:

Состав, вес. %:		
$V_2O_5$ . . . . .		$\geq 7$
$K_2O$ . . . . .		$\geq 7$
$Al_2O_3$ . . . . .		4—6
$SiO_2$ . . . . .		82—80
Плотность, г/см <sup>3</sup> :		
истинная . . . . .		2,2
кажущаяся . . . . .		1,3
Объем пор, % . . . . .		~ 50
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .		~ 20
Степень истирания в месяц, %, не более		1

Производство катализатора КС включает следующие операции: подготовка носителя, приготовление пропиточного раствора, пропитка, термообработка пропитанного носителя, отсеивание гранул от пыли.

Технологическая схема производства представлена на рис. 53.

Исходный носитель поступает на двухситовый грохот 1, где отсеивается нужная фракция. Отсеянный алюмосиликат пропаривают

в аппарате 2 в течение 20 ч при  $\sim 100^\circ\text{C}$  для снятия внутренних напряжений в зерне, возникающих при дальнейшей обработке. Имея низкую теплопроводность, гранулы алюмосиликата могут разрушаться при погружении в раствор, вследствие локальных перегревов, происходящих при адсорбции. Пропарка позволяет избежать этого. Далее носитель направляют на получасовую обработку 75%-ной серной кислотой в аппарат 3 с мешалкой. В процессе кислотной обработки содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в алюмосиликате снижается с 12 до 4—5%. Большие количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в носителе ( $>5\%$ ) сильно инактивируют катализатор, взаимодействуя с  $\text{V}_2\text{O}_5$ . При наличии  $<4\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  ухудшаются прочностные характеристики контактной массы. Извлечение окиси алюминия ведут при непрерывном перемешивании.

*Кинетика процесса извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из гранул сферической формы описывается уравнением [135]*

$$\frac{\bar{C}_\tau}{C} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\eta^2} e^{-\eta^2 \text{Fo}} \quad (\text{IV. 42})$$

где  $\bar{C}_\tau$ ,  $C$  — средняя на момент времени  $\tau$  и начальная концентрации извлекаемого вещества в грануле;  $\eta$  — корни характеристического уравнения для соответствующего члена суммы ( $\eta = \pi n$ ;  $n = 1, 2, 3, \dots$ );  $\text{Fo}$  — диффузионный критерий Фурье, равный  $D_0\tau/r^2$  ( $D_0$  — эффективный коэффициент диффузии в условиях пористой частицы;  $r$  — радиус гранулы).

По окончании выщелачивания в аппарат подают воду и частичное отмывают гранулы от сульфат-иона. Окончательную отмывку ведут на нутч-филт্রে 4; отмывка повышает однородность химического состава носителя.

Среднее содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  в гранулах  $\bar{C}_\tau$  (в вес.%) на момент времени  $\tau$  вычисляют по формуле:

$$\bar{C}_\tau = 0,608 \cdot C e^{-\frac{\pi^2 D_0 \tau}{r^2}} \quad (\text{IV. 43})$$

Отжатый от влаги носитель выдерживают 3—4 ч в сушильной камере 9 с электрическим обогревом при  $110\text{—}120^\circ\text{C}$  и направляют на пропитку в реактор 7. Метаванадат калия из технической  $\text{V}_2\text{O}_5$  готовят в реакторе 5 по методике, приведенной выше (см. стр. 117). В емкости 6 растворяют сухой сульфат калия в воде при нагревании до  $80^\circ\text{C}$  и перемешивании. Исходные концентрации солей в растворах до смешения составляют 160 г/л  $\text{KVO}_3$  (в пересчете на  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) и 120 г/л  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; объемное соотношение  $\text{KVO}_3 : \text{K}_2\text{SO}_4$  в пропиточном растворе — 1,5 : 1. В реактор 7, снабженный паровым обогревом и мешалкой, загружают носитель, заливают пропиточный раствор, из расчета 1,5 объема на 1 объем носителя, включают обогрев и мешалку. Пропитку ведут при  $\sim 80^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Конец пропитки определяют по изменению концентрации пропиточного раствора.

Активность катализатора  $A$  является функцией ряда технологических параметров пропитки

$$A = f(C_1, C_2, U, t, \tau, I_n) \quad (\text{IV. 44})$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — концентрация  $KVO_3$  и  $K_2SO_4$  в пропиточном растворе, соответственно;  $U$  — объемное соотношение твердой и жидкой фаз;  $t$  — температура пропитки;  $\tau$  — время пропитки;  $I_n$  — интенсивность перемешивания фаз.

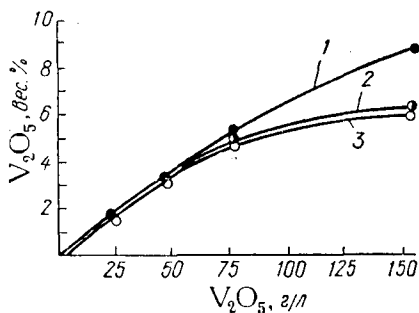


Рис. 54. Зависимость содержания  $V_2O_5$  (вес. %) в катализаторе от концентрации  $V_2O_5$  (г/л) в пропиточном растворе при различном содержании в нем  $K_2SO_4$  (г/л):

1 — 120; 2 — 80; 3 — 40.

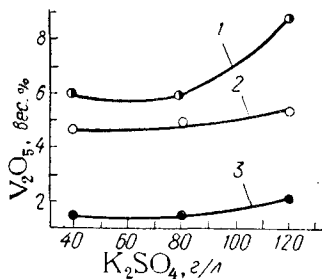


Рис. 55. Зависимость содержания  $V_2O_5$  (вес. %) в катализаторе от концентрации  $K_2SO_4$  (г/л) в пропиточном растворе при различном содержании в нем  $V_2O_5$  (г/л):

1 — 156; 2 — 76; 3 — 23.

При  $U = 1:1,5$  концентрация пропиточных растворов связана с количеством активных окислов в контактной массе КС следующей зависимостью [131]

$$G_1 = \frac{aC_1}{\sqrt[4]{1 + (bC_1)^4}} \quad (\text{IV. 45})$$

где  $G_1$  — содержание  $V_2O_5$  в катализаторе, вес. %;  $a$  — коэффициент пропорциональности, равный  $0,07 \cdot \frac{V_2O_5 \text{ (вес. \%)}}{V_2O_5 \text{ (г/л)}}$ ;  $C_1$  — концентрация  $V_2O_5$  в смеси пропиточных растворов, г/л;  $b$  — коэффициент пропорциональности, равный  $\frac{0,013}{(1 + 0,01C_2)^4}$ .

Содержание  $K_2O$  в контактной массе рассчитывают по формуле

$$G_2 = a_i C_2 + b_i \quad (\text{IV. 46})$$

где  $a_i = C_1 \cdot 0,2 \cdot 10^{-3} + 0,3 \cdot 10^{-2}$ ;  $b_i = \frac{0,078 \cdot C_1}{\sqrt{1 + (0,025C_1)^2}}$ .

Как видно из рис. 54 и 55, 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. 56, 57) [22].

Пропитанный носитель отжимают на фильтре 4 (см. рис. 53), сушат 3—4 ч в сушилке 9 при 120 °С. Для ликвидации корки окислов, откладывающейся при сушке на наружной поверхности гранул, последние подвергают обкатке в барабане. Носитель прокаливают в электрической печи 10 в течение 2 ч при 550—600 °С. При термической обработке идет формирование пористой структуры катализатора (см. гл. III): размеры пор с повышением концентрации соли

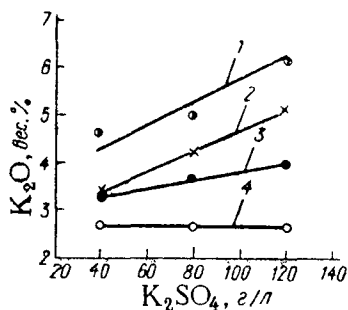


Рис. 56. Зависимость содержания  $K_2O$  (вес. %) в катализаторе от концентрации  $K_2SO_4$  (г/л) в пропиточном растворе при различном содержании в нем  $V_2O_5$ , г/л:  
1—156; 2—76; 3—45; 4—23.

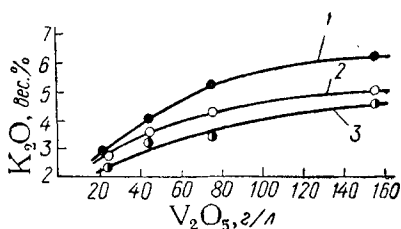


Рис. 57. Зависимость содержания  $K_2O$  (вес. %) в катализаторе от концентрации  $V_2O_5$  (г/л) в пропиточном растворе при различном содержании в нем  $K_2SO_4$ , г/л:  
1—120; 2—80; 3—40.

ванадия в твердой массе и температуры прокаливания (до 800 °С) увеличиваются до сотен и тысяч ангстрем, при этом общий объем пор практически не изменяется [136, 137]. Зависимость среднего радиуса пор  $r_{ср}$  от температуры прокаливания [132] определяют по уравнению

$$r_{ср} = 10^k(t+a) \quad (IV.47)$$

где  $k$  — постоянная, для описанных выше условий равная 1/300; 800 °С  $\geq t \geq$  400 °С;  $a$  — постоянная, равная 250.

Отсев пыли производят на грохоте 1. Если исходный носитель имеет несферическую форму гранул, то в конце технологического 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  $V = 4000 \text{ ч}^{-1}$ ; содержании в газовой смеси 10 объемн. %  $SO_2$  и 90 объемн. % воздуха и 485 °С, должна составлять не менее 85%. При соблюдении всех параметров технологического режима степень окисления  $SO_2$  достигает 92%. Температура зажигания (см. гл. III) свежего катализатора при нормальной газовой смеси составляет  $\sim 380$  °С [2], вместо  $\sim 420$  °С для массы БАВ [138]. Снижение температуры газа на

входе в аппарат на 40—45° дает значительный экономический эффект вследствие: повышения степени контактирования в первом слое, что способствует увеличению степени превращения  $\text{SO}_2$  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 [138].

*Непрерывный способ производства катализатора КС* испытан только в лабораторных условиях [139]. Он рационален при крупнотоннажном производстве контактной массы и позволяет получать более однородный по составу катализатор, снизить себестоимость продукта, автоматизировать процесс, улучшить санитарно-гигиенические условия труда, повысить культуру производства. Технологическая схема непрерывного способа производства КС представлена на рис. 58.

Носитель, поступающий со склада, рассеивают на грохоте 1 и по мере надобности через рукавный вакуум-фильтр 2 подают в эмалированный реактор с паровой рубашкой 3 для извлечения избыточного количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  серной кислотой. Для уменьшения потерь носителя из-за растрескивания гранул предусмотрено пневматическое перемешивание фаз. В реакторе поддерживают температуру 90°С и концентрацию кислоты — 10%. Время, необходимое для извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , рассчитывают по формуле (IV.46). Реактор 3 — периодически действующий, что вызвано трудностью подбора конструкционного материала для создания непрерывно действующего аппарата. Для обеспечения непрерывности процесса одновременно используют несколько реакторов. В целях защиты от коррозии кислотными водами последующих аппаратов, отмывку носителя от сульфат-иона первоначально производят в том же аппарате. Частично отмытый носитель поступает на сетчатый конвейер 4 (сетка из нержавеющей стали с диаметром отверстий 0,1—0,2 мм). Алюмосиликат располагается на ленте конвейера слоем толщиной в 2—3 см. Лента конвейера с лежащим на ней носителем движется над сборником промывных вод 7 и орошается сверху водой с помощью форсунки 6. Отмывка носителя продолжается 40 мин. В соответствии со скоростью движения ленты и временем отмывки рассчитывают необходимую длину промывной зоны. Носитель сушат 1 ч в печи 8 тоннельного типа при 120—130°С и пропитывают раствором активных солей в ванне 9. Она представляет собой прямоугольную емкость из нержавеющей стали с паровой рубашкой для создания и поддержания необходимой температуры. Раствор солей непрерывно циркулирует через ванну с помощью центробежного насоса 11. Для облегчения поддержания постоянной концентрации пропиточного раствора, отношение Ж : Т в ванне равняется 120. Перемешивание раствора специальными механическими средствами нецелесообразно, поскольку при достаточной мощности циркуляционного насоса 11 достигается полное смешение в системе: ванна, насос, сборник 10. Емкости 13 и 14 используют для приготовления

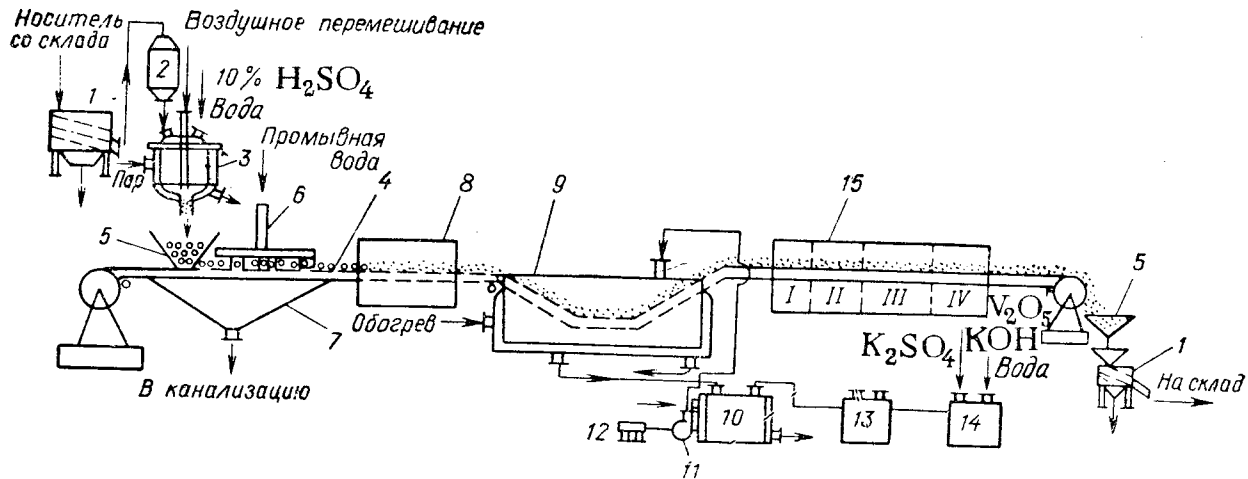


Рис. 58. Схема производства катализатора КС непрерывным методом:

1—вибросито; 2—рукавный фильтр; 3—экстрактор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4—сетчатый конвейер; 5—бункер; 6—форсунка; 7—сборник промывных вод; 8—сушильная печь; 9—прониточная ванна; 10—циркуляционный сборник прониточного раствора; 11—циркуляционный насос; 12—электродвигатель; 13, 14—емкости для приготовления и хранения раствора; 15—сушильно-прокалочная печь с зонным регулированием температуры.

рабочего раствора. Пропитанный носитель поступает на термообработку в сушильно-прокалочную печь 15 с зонным регулированием температуры: I зона — сушка при 140—150 °С в течение 1 ч; II зона — подогрев гранул до 400 °С; III зона — прокаливание катализатора в течение 3 ч при 600 °С; IV зона — охлаждение гранул. Готовые гранулы ссыпают в бункер 5.

Реализация получения тонкого слоя катализатора, находящегося на ленте транспортера, ставит все частицы в одинаковые условия и позволяет достичь хорошей воспроизводимости качества продукта [87, 140]. Техничко-экономические показатели ленточных аппаратов, особенно сушилок, весьма благоприятны [141], отсутствие перемешивающих устройств и многочисленных перегрузок катализатора сокращает его потери в виде мелочи и пыли.

**Серебряный катализатор** окисления метилового спирта в формальдегид [142—144] получают путем пропитки дробленой пемзы 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 веса последнего. Катализатор имеет следующие характеристики:

Плотность, г/см <sup>3</sup> :	
насыпная . . . . .	0,6
истинная . . . . .	3,33
Объем пор, % . . . . .	~62
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	~1

Схема производства серебряного катализатора приведена на рис. 59.

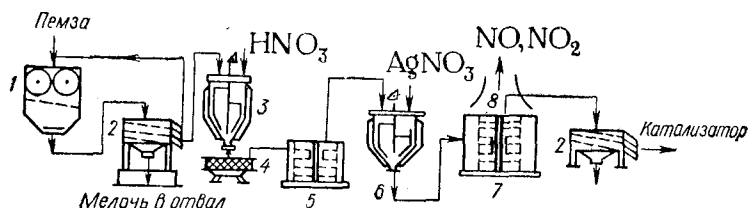


Рис. 59. Схема производства серебряного катализатора на пемзе:

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 окислов азота.

Крупные куски пемзы, поступающие в катализаторный цех, дробят в дробилке 1 и рассеивают 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 электрическом сушильном шкафу 5 пемза идет 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 3—5 кгс/см<sup>2</sup>. 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, 144]. Пропитанный катализатор выгружают на противни и прокачивают в электропечи 7 при 650—700 °С.

В процессе термообработки нитрат серебра разлагается с выделением серебра и окислов азота. Кинетика разложения соли описывается уравнением [142]

$$x = 1 - e^{-k\tau^n} \quad (\text{IV. 48})$$

где  $x$  — степень разложения соли;  $k$  — константа скорости реакции разложения;  $\tau$  — время;  $n = \sigma + b$ , причем  $\sigma$  — число последовательных стадий при образовании устойчивого начального центра новой фазы;  $b$  — постоянная, характеризующая форму ядра (для сферических ядер  $b = 3$ ; для цилиндрических ядер — 2; для плоских — 1).

Конец термопереработки определяют по прекращению выделения окислов азота. Готовый катализатор отсеивают от мелочи и пыли на грохоте 2.

Эксплуатационный срок службы катализатора составляет 3—4 месяца, далее активность падает вследствие блокировки рабочей поверхности углеродистыми отложениями. Регенерацию катализатора производят выжиганием углеродистых веществ в токе воздуха или кислорода при 650—750 °С. Часовая производительность установки достигает 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** (палладированная окись алюминия) используют для очистки хвостовых газов производства разбавленной азотной кислоты от окислов азота, а также в других окислительных процессах. Катализатор состоит из  $2 \pm 0,2\%$  Pd и  $98 \pm 0,2\%$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Палладий находится в мелкодисперсном состоянии. При малых ( $\sim 2\%$ ) концентрациях покрытие поверхности приближается в среднем к моноатомному. Катализатор АПК-2 имеет следующие характеристики [5, 6, 145]:

Размер гранул, мм . . . . .	12×12
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,1—1,2
Потери от разрушения гранул в месяц, % . . . . .	~0,5

Получать АПК-2 можно по следующей технологической схеме (рис. 60). Таблетированную окись алюминия через воронку загружают в аппарат 1, предварительно заполненный на  $\frac{1}{3}$  обессоленной водой, где проводят обессеривание. После загрузки носителя реактор полностью заливают водой, подают острый пар для нагревания и перемешивания массы, обрабатывая таким образом  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  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

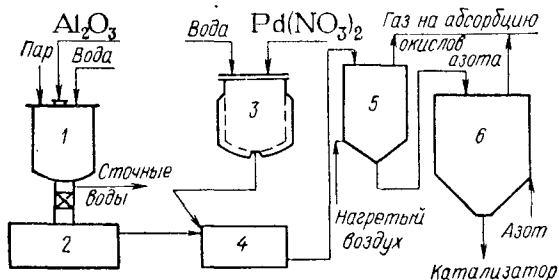


Рис. 60. Схема производства катализатора АПК-2:

1—аппарат для обессеривания носителя; 2, 5—сушилки; 3—бак с мешалкой и паровой рубашкой; 4—прямоточный барабанный смеситель; 6—прокалочная печь.

палладиевой «пасты» обессоленной водой до концентрации  $86 \pm \pm 2$  г/л (в пересчете на Pd). В прямоточный барабанный смеситель 4, снабженный приводом для вращения барабана, загружают освобожденный от серы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и подают раствор азотнокислого палладия. Количество подаваемой соли определяется содержанием Pd в готовом катализаторе. В процессе пропитки, которая продолжается 1 ч, раствор полностью поглощается носителем.

Эффективный коэффициент диффузии  $D_p$  раствора в порах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  рассчитывают по формуле (IV.31). Пропитанный носитель сушат горячим воздухом в аппарате 5 в течение 40 ч при 200—220 °С. Сушилка представляет собой полый цилиндрический аппарат с коническим днищем. Затем катализатор прокачивают 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 прокачивания определяют по прекращению выделения окислов азота. В среднем, время, необходимое для полного разложения соли в указанных условиях, составляет  $\sim 60$  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 окислов азота до остаточного содержания NO, не превышающего 0,006%.

Кобальтомолибденовый катализатор на окиси алюминия используют для гидрирования сероорганических примесей нефтяных фракций. Цилиндрические гранулы имеют размер 4,5×5,5 мм,

насыпную плотность 0,64—0,74 г/см<sup>3</sup>. Пористую структуру катализатора образует активная окись алюминия, составляющая ~82% от общей массы, каталитически активными являются окись кобальта (~4,5%) и окись молибдена (~13,5%) [145].

В реакторе с мешалкой осаждаются  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при сливании растворов алюмината натрия (с модулем 2,1—2,3) и 15%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Осаждение длится 2—2,5 ч при рН 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 ~10% в течение 3 ч при 100—120 °С и прокачивают в электропечи 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 сероорганических примесей на алюмокобальтмолибденовых катализаторах составляет не менее 99%.

## **КОНТАКТНЫЕ МАССЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ СМЕШЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ**

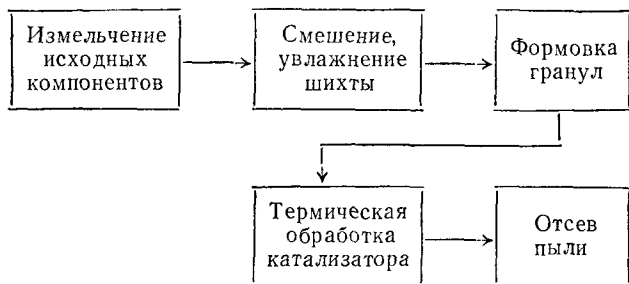
### **Основные процессы**

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 способ смешения [3, 20, 75, 106].

**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 в 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 4).

Схема 4. 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

$$n = \frac{D}{d} \quad (\text{IV. 49})$$

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

$$d = \sqrt[3]{lbh} \quad (\text{IV. 50})$$

где  $l, b, h$  — максимальные длины, ширины и высоты куска.

Средний характерный размер куска в смеси равен

$$d = \frac{d_{\text{ср. 1}} a_1 + d_{\text{ср. 2}} a_2 + \dots + d_{\text{ср. n}} a_n}{a_1 + a_2 + \dots + a_n} \quad (\text{IV. 51})$$

где  $d_{\text{ср. 1}}, d_{\text{ср. 2}} \dots d_{\text{ср. n}}$  — средние размеры кусков каждой фракции, мм;  $a_1, a_2, \dots a_n$  — содержание каждой фракции, вес. %.

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 [147].

Степень однородности смеси характеризуют выборочным стандартным отклонением массовой доли ( $S$ ) [147]

$$S = \sqrt{\frac{\sum (m_i - \bar{m})^2}{N - 1}} \quad (\text{IV. 52})$$

где  $m_i$  — массовая доля исследуемого компонента в  $i$ -той пробе;  $\bar{m}$  — выборочное среднее отклонение массовой доли компонента;  $N$  — число проб.

Величина  $S$  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, вмазывание пасты в отверстия перфорированной стальной пластинки, прессование. Однако высокая прочность гранул достигается лишь в процессе прессования массы с введением в нее связующих добавок.

Удобным методом формования увлажненной шихты является гранулирование на тарельчатом грануляторе, позволяющее получать зерна сферической формы [3, 148]. 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 сбрасывают в приемный бункер. Размер получаемых гранул ( $d$ ) для данной смеси (с определенной способностью к грануляции) зависит от следующих величин:

$$d = f(\theta_n, u, W) \quad (\text{IV. 53})$$

где  $\theta_n$  — угол наклона оси гранулятора;  $u$  — скорость вращения диска;  $W$  — влажность порошка.

Для повышения прочности и окончательного формирования структуры, гранулы катализатора подвергают термической обра-

ботке при определенных в каждом конкретном случае температурах. Режим прокаливания ( $t$ ,  $\tau$ , 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. Пores — это промежутки между частицами исходных составляющих и связующих добавок или 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, 149] или за счет плавления эквтектики. Прокаленный катализатор отсеивают от пыли и упаковывают.

### Цинк-хромовый катализатор синтеза метанола

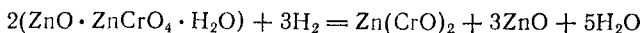
Синтез метанола из CO и H<sub>2</sub> в промышленных условиях проводят на цинк-хромовых, цинк-хром-медных и цинк-алюмомедных катализаторах [20, 150—153]. Наиболее распространен цинк-хромовый катализатор, два других при более высокой активности еще недостаточно освоены, обладают малой термостойкостью и более чувствительны к контактными ядам.

Свежеприготовленный катализатор ZnO·ZnCrO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O имеет следующие характеристики:

Состав, вес. %:	
ZnO . . . . .	30
ZnCrO <sub>4</sub> . . . . .	66,6
Графит . . . . .	0,4
H <sub>2</sub> O . . . . .	3
Насынная плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,43
Пористость, % . . . . .	18,3
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	8,3

Катализатор готовят методом смешения сухих компонентов. Для этого смешивают сухие окись цинка и хромовый ангидрид при одновременном измельчении в бегунах с небольшим увлажнением образующейся смеси водой из разбрызгивателя, вмонтированного в верхней части аппарата. Полученную массу выгружают и тщательно перемешивают с графитом (~1% от веса массы). 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 хромат:



В качестве восстановления используют синтез-газ, водород, азотоводородную смесь. Имеет место образование цинк-хромовой шпинели вследствие диффузии более подвижного компонента —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — на поверхность менее подвижного —  $\text{ZnO}$ . В результате такой диффузии  $\text{ZnO}$  покрывается мономолекулярным слоем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , дальнейшая диффузия молекул  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в кристаллическую решетку  $\text{ZnO}$  приводит к образованию каталитически активной шпинели [152, 153]. 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/см<sup>3</sup>; пористость ~36%, удельную поверхность ~150 м<sup>2</sup>/г.

Производительность катализатора составляет 2,7 см<sup>3</sup>/(см<sup>3</sup>·ч) при следующих условиях:  $V = 40\,000$  ч<sup>-1</sup>;  $t = 380$  °С;  $\text{H}_2 : \text{CO} = 2$ ;  $P = 250$  кгс/см<sup>2</sup>. Срок службы катализатора составляет 6 мес.

### Сульфо-ванадато-диатомитовая контактная масса (СВД)

Катализатор, предназначен для окисления сернистого ангидрида в серный. Его выпускают в виде цилиндрических гранул размером 3,5 мм × 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 [154—158]. СВД значительно дешевле БАВ, механически прочнее, но по активности несколько уступает последней.

Основные характеристики катализатора:

Состав, вес. %:	
$\text{V}_2\text{O}_5$ . . . . .	6—7
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	9—10
$\text{CaO}$ . . . . .	2—3
$\text{SiO}_2$ . . . . .	56—62
Сульфаты (в пересчете на $\text{SO}_3^{2-}$ ) . . . . .	18—19
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , не более . . . . .	5
Пористость, % . . . . .	~20
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	3—4
Средний радиус пор, Å . . . . .	2000—3000

Диатомит, киситибского месторождения, используемый в качестве носителя, представляет собой крупнопористый материал (определяющие радиусы пор лежат в области 1000—2000 Å) с высоким (~90%) содержанием кремнезема и минимальным содержанием полуторных окислов: (~1,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и ~3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Технология получения катализатора (рис. 61) сводится к следующему.

Диатомит подсушивают в печи КС 1 горячим воздухом при 120—150 °С до влажности 5—7%. Затем его направляют в шаровую мельницу 5 через бункер 2. Техническую пятиокись ванадия, содержащую не менее 80%  $V_2O_5$ , дробят в зубчатой дробилке 3 до кусков размером 2—3 мм и далее в вибропомольной установке 4 до порошка с частицами в 200 мкм. Смешение диатомита и пятиокиси ванадия производят в шаровой мельнице одновременно

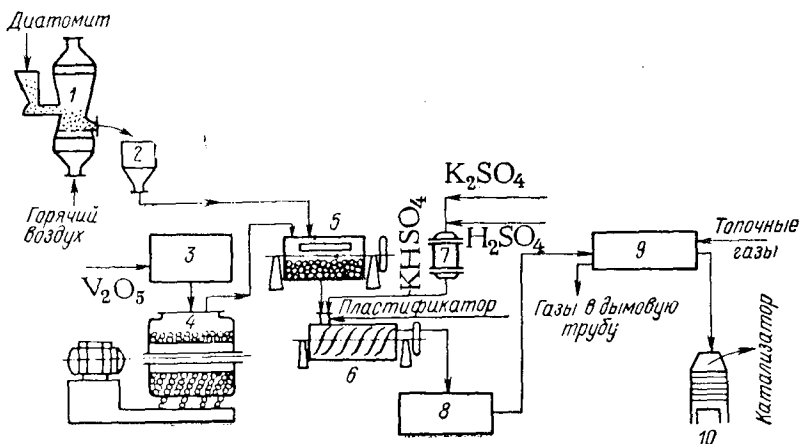
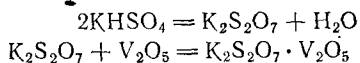


Рис. 61. Схема производства контактной массы СВД:

1—сушилка с кипящим слоем; 2—бункер; 3—зубчатая дробилка; 4—вибромельница; 5—шаровая мельница; 6—смеситель-гранулятор; 7—реактор для получения  $KHSO_4$ ; 8—сушилка; 9—прокалочная печь; 10—вибросито.

с тонким измельчением. Смесь компонентов поступает в аппарат 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 (транспортер) при  $\sim 120$  °С до влажности 22%. Прокаливание катализатора производят в печи 9 барабанного типа за счет тепла, получаемого от сжигания природного газа. Топочные газы и сырые гранулы проходят в печи противотоком. Температура газа на входе в печь — 580 °С, на выходе — не ниже 200 °С. В процессе прокаливания 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 дополнительное насыщение сернистым газом. Степень превращения  $\text{SO}_2$ , определенная в стандартных условиях ( $t = 485^\circ\text{C}$ ;  $V = 4000 \text{ ч}^{-1}$ ;  $C_{\text{SO}_2} = 10\%$ ), должна составлять не менее 86%.

### Железоокисный катализатор окисления сернистого ангидрида

Катализатор можно использовать в контактно-башенных системах производства серной кислоты. Разработана технология производства его в виде зерен неправильной формы со следующими характеристиками [26, 159, 160]:

Размер, мм . . . . .	0,75—1,5
Состав, вес. %:	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	65—70
$\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$ . . . . .	28
Примеси . . . . .	2—7
Плотность, г/см <sup>3</sup> :	
насыпная . . . . .	1,24
истинная . . . . .	3,7
Прочность на истирание (количество неразрушенных зерен за месяц работы в кипящем слое), % . . . . .	96—97

Окисление  $\text{SO}_2$  на железоокисном катализаторе протекает при 625—700 °С, в области более низких температур идет сульфатизация железа и активность катализатора резко снижается. Активность ванадиевых контактных масс значительно выше, чем окислов железа, однако последние устойчивы к

действию контактных ядов (соединения фтора, мышьяка), что позволяет значительно сократить расходы на очистку обжигового газа [161—164]. В качестве исходного сырья для производства катализатора используют огарок, полученный при обжиге серного колчедана по реакции:

$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$   
и жидкое натриевое стекло.

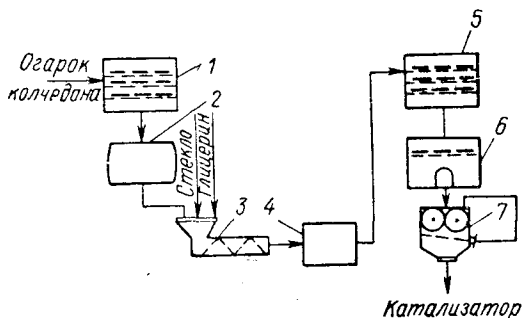


Рис. 62. Схема производства железисто-окисного катализатора:

1, 5 — сушилки; 2 — шаровая мельница; 3 — шнековый смеситель; 4 — формовочное устройство; 6 — прокалочная печь; 7 — дробилка.

Принципиальная технологическая схема производства приведена на рис. 62.

В сушилке 1 с электрическим обогревом огарок подсушивают до влажности 0,5% при  $\sim 120^\circ\text{C}$ , измельчают в шаровой мельнице 2 до тонкодисперсного состояния и загружают в смеситель 3 на смешение с жидким стеклом и глицирином. Стекло выступает в роли связующего, образуя с оксидами железа постепенно твердею-

щие массы. Химизм этого процесса заключается в следующем: окислы в небольших количествах растворяются в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  и, подвергаясь гидратации, образуют гидроокиси, реагирующие со щелочными силикатами с образованием силикатов железа [165]. Глицерин, вес которого составляет 4% от общего веса веществ, загруженных в смеситель 3, является порообразующей добавкой, кроме того он способствует переходу сыпучего материала в пастообразное состояние. Формование катализатора в виде пластов проводят в аппарате 4. Пласты, подсушенные в сушилке 5, поступают в прокалочную печь 6 и подвергаются термообработке при 700—750 °С. При этом идет выгорание глицерина с образованием пористой структуры катализатора губчатого типа (см. стр. 85) и цементации частиц. Прокаливание ведут в токе воздуха для переноса  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в активную  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В валковой дробилке 7 с классификатором катализаторную массу дробят и рассеивают по фракциям. Крупные куски возвращают на повторное дробление. Средний размер гранул  $d_{\text{ср}}$  вычисляют по массовой доле  $m$  и размеру  $d$  частиц, присутствующих в смеси

$$\frac{1}{d_{\text{ср}}} = \sum \frac{m}{d} \quad (\text{IV. 54})$$

Степень превращения  $\text{SO}_2$ , определенная при 680—720 °С,  $V = 60\,000 \text{ ч}^{-1}$ , концентрации  $\text{SO}_2$  в газо-воздушном потоке — 7 обь-емн. %, должна составлять  $>38\%$ . Катализатор не регенерируют.

## ПЛАВЛЕНИЕ И СКЕЛЕТНЫЕ КОНТАКТНЫЕ МАССЫ

Обе группы катализаторов получают сплавлением исходных составляющих при высоких температурах.

### Общие сведения о плавеных катализаторах

Отдельные представители плавеных 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 2 типа плавеных катализаторов: металлические и окисные [2, 3, 166—169]. Технология приготовления их сравнительно проста и сводится обычно к следующим операциям: приготовление шихты нужного состава; расплавление компонентов; охлаждение расплава; дробление массы до требуемых размеров.

**Плавление** — процесс перехода кристаллического твердого тела в жидкость (фазовый переход 1 рода) [170, 171]. Гуляев [172] 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 Линдемманну [173] линейная амплитуда колебаний атомов тела  $a_{пл}$ , при которой они отрываются от кристаллической решетки в процессе плавления, составляет определенную долю среднего межатомного расстояния  $d_a$

$$a_{пл} = \frac{d_a}{m} \quad (IV. 55)$$

где  $1/m$  — доля среднего межатомного расстояния, зависящая от структуры тела и определяемая экспериментально.

Зависимость температуры плавления от давления  $P$  определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_0(v_{ж} - v_{тв})}{\lambda} \quad (IV. 56)$$

где  $T_0$  — температура плавления при нормальном атмосферном давлении;  $v_{ж}$  и  $v_{тв}$  — удельные объемы жидкости и твердого тела соответственно;  $\lambda$  — теплота плавления.

Из этого уравнения следует, что если  $v_{ж} > v_{тв}$ , то с ростом  $P$  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 [170].

Теплоемкость одних и тех же веществ в жидком и твердом состоянии практически одинакова. Это указывает на то, что характер теплового движения частиц при плавлении существенно не меняется: это движение сводится к колебаниям частиц около некоторых положений равновесия [174]. Величина теплоты плавления зависит от состава, строения, формы и взаимного расположения структурных единиц в кристалле. Температура плавления кристаллического тела зависит от энергии его решетки, определяемой ее основными параметрами [175].

Молекулярно-кинетическая теория плавления [170] исходит из положения, что уменьшение степени порядка в расположении частиц твердого тела начинается задолго до плавления в связи с увеличивающейся тепловой подвижностью частиц с ростом температуры. При этом растет число точечных дефектов структуры, что способствует разрыхлению кристаллической решетки. С дальнейшим повышением температуры в непосредственной близости от  $t_{пл}$  кристаллографически правильное расположение частиц теряет устойчивость, причем решающая роль в разрушении «дальнего по-

рядка» 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

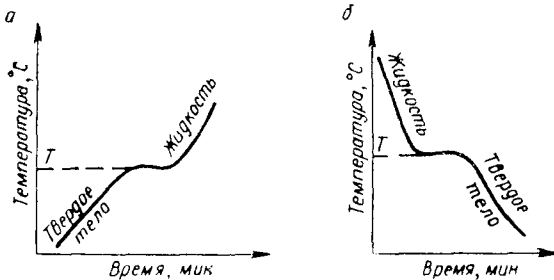


Рис. 63. Кривые нагревания (а) и охлаждения (б) чистого металла.

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 [170].

На рис. 63 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 [176].

На рис. 64 представлена диаграмма плавления (или кристаллизации) для компонентов  $A$  и  $B$ , которые взаимно не растворимы в твердом состоянии [31]. Точки  $a$  и  $b$  соответствуют температурам плавления чистых веществ  $A$  и  $B$ , 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 число фаз.

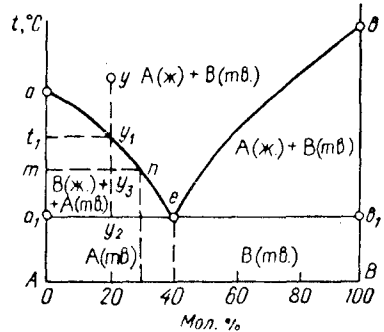


Рис. 64. Диаграмма фазового состояния состав — температура для двух взаимонерастворимых компонентов  $A$  и  $B$  при  $P = \text{const}$ .

Линии соответствуют:  $aeb$  — появлению и исчезновению твердой фазы;  $ae$  — началу кристаллизации (или концу плавления) вещества  $A$ ;  $eb$  — началу кристаллизации (или концу плавления) вещества  $B$ ;  $a_1b_1$  — полному затвердеванию системы или плавлению эвтектической смеси кристаллов  $A$  и  $B$ .

*Эвтектическая точка соответствует температуре плавления (или кристаллизации) эвтектики, т. е. смеси, имеющей постоянный состав в твердом и жидком состояниях. Двухкомпонентная трехфазная система также не имеет степеней свободы: нельзя изменять ни температуру, ни состав независимо друг от друга без нарушения количества фаз.*

В однофазном жидком растворе *A* и *B* можно менять и температуру и концентрацию компонентов, не вызывая появления новой фазы. При плавлении многокомпонентной смеси возможно взаимодействие ее составляющих. Различают 2 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 величину удельной поверхности.*

**Металлические катализаторы** выпускают в виде сеток, спиралей, стружки, мелких кристаллов. Так, платиновые контакты окисления аммиака применяют в виде проволочной сетки [177—179], а никелевые катализаторы гидрирования жиров используют иногда в виде стружки [169]. 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 плавяных контактов сводится к составлению сплава нужного состава. Для увеличения удельной поверхности сплав подвергают дополнительной обработке. Плавяный никелевый катализатор гидрирования можно активировать либо анодным окислением, либо окислением гипохлоритами [3]. Платиновые сетки в условиях окисления  $\text{NH}_3$  активируются самопроизвольно, так как в результате катализа поверхность проволоки разрыхляется 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 окись азота [177—178]. Их используют в виде сеток разных размеров, благодаря чему создается большая поверхность катализатора в конверторе при относительно малом расходе платины. Обычно применяют сетки с диаметром проволоки 0,045—0,09 мм. Площадь сетки, не занятая проволокой, составляет ~50—60% общей площади. При изготовлении сеток из проволоки другого диаметра число сплетений изменяют таким

образом, чтобы свободная площадь сетки оставалась в указанных пределах [178].

Платиновые катализаторы имеют сравнительно большую рабочую поверхность, которая складывается из поверхности всех нитей сетки, приходящихся на единицу площади или веса сетки катализатора. Так, при диаметре платиновой проволоки, равном 0,09 мм и числе сплетений (отверстий) в  $1 \text{ см}^2$  — 1024, исходная поверхность составляет  $2 \cdot 3,14 \cdot 0,009 \sqrt{1024} = 1,809 \text{ см}^2$  для  $1 \text{ см}^2$  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 [178].

Таблица 7

**Характеристика катализаторных сеток**

Диаметр проволоки, мм	Число сплетений на $1 \text{ см}^2$ сетки	Масса $1 \text{ м}^2$ сетки, г	Поверхность нитей на $1 \text{ м}^2$ сетки, $\text{м}^2$	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 железа, так как в присутствии даже 0,2% Fe значительно снижается выход окиси 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 [178]. 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 (в вес. %): для работы при атмосферном давлении Pt — 92,5; Pd — 4%; Rh — 3,5; для работы при повышенном давлении — Pt — 92,5; Rh — 7,5. 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%  $\text{PH}_3$  снижает степень конверсии до 80%. Менее сильными ядами являются  $\text{H}_2\text{S}$ , пары ацетиленов, смазочных масел, окислы железа и другие вещества. Регенерацию сеток производят обработкой их 10—15% раствором HCl при 60—70°C в течение 2 ч. Затем сетки

тщательно промывают дистиллированной водой, сушат и прокаливают в пламени водорода [177]. В процессе работы физическая структура сеток изменяется и механическая прочность сплава уменьшается, что увеличивает потери металла и сокращает срок службы катализатора.

### Железные катализаторы синтеза аммиака

Катализаторами, применяющимися в промышленности для синтеза  $\text{NH}_3$ , обычно служат восстановленные окислы железа. Наибольшее распространение в настоящее время получили катализаторы с тремя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), четырьмя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) и пятью ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  рекомендуется в пределах 3—4%. При содержании 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  резко уменьшается устойчивость катализатора, а при 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижается активность. Оптимальное содержание  $\text{K}_2\text{O}$  составляет 0,7—1,7% [177, 180—185]. Собственно катализатором служит пористое железо, полученное восстановлением  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{NH}_3$  происходит рост кристаллов Fe, вследствие чего уменьшается количество неуравновешенных атомов и поверхность катализатора.

Действие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве активатора заключается в следующем. Ввиду того, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — трудновосстанавливаемое соединение, оно отделяет кристаллы Fe друг от друга тонкой пленкой и тем самым препятствует их срастанию и уменьшению числа активных центров катализатора.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет такую же кристаллическую структуру как и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , но поскольку она не восстанавливается до металла, то не принимает участия в росте кристаллов. Вместе с тем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает и нежелательным свойством — способна удерживать на своих поверхностных кислых центрах аммиак, что снижает эффективность катализатора. Для устранения отрицательного действия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к катализатору добавляют  $\text{K}_2\text{O}$ , которая нейтрализует кислотные центры, снижает работу выхода электрона железа и повышает удельную каталитическую активность. Количество вводимой  $\text{K}_2\text{O}$  должно быть пропорционально содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Нужно учитывать, что ввиду сильного минерализирующего действия, добавка  $\text{K}_2\text{O}$  значительно снижает удельную поверхность катализатора. Введение  $\text{SiO}_2$  понижает активность катализатора; при одновременном же добавлении  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  ( $\text{MgO}$ ) активность немного возрастает [177, 182].

**Катализатор СА-1.** Невосстановленный катализатор имеет следующие характеристики [177, 181]:

Состав, вес. %:	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	64—54
FeO . . . . .	29—36
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,7—1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3—4
CaO . . . . .	2—3
MgO . . . . .	до 0,7
SiO <sub>2</sub> . . . . .	до 0,7
Размер зерен, мм:	
гранулированных . . . . .	3—5
дробленых . . . . .	7—10 и 10—15
Истинная плотность, г/см <sup>2</sup> . . . . .	4,8
Пористость, % . . . . .	10—30
Преобладающий радиус пор, Å . . . . .	110—130
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	10—15

Стадии производства: плавление железа с введением промоторов; охлаждение расплава; дробление и рассев контактной массы; восстановление азото-водородной смесью. Для приготовления катализатора используют специальное технически чистое малоуглеродистое железо, содержащее в несколько раз меньше примесей, чем малоуглеродистые марки стали.

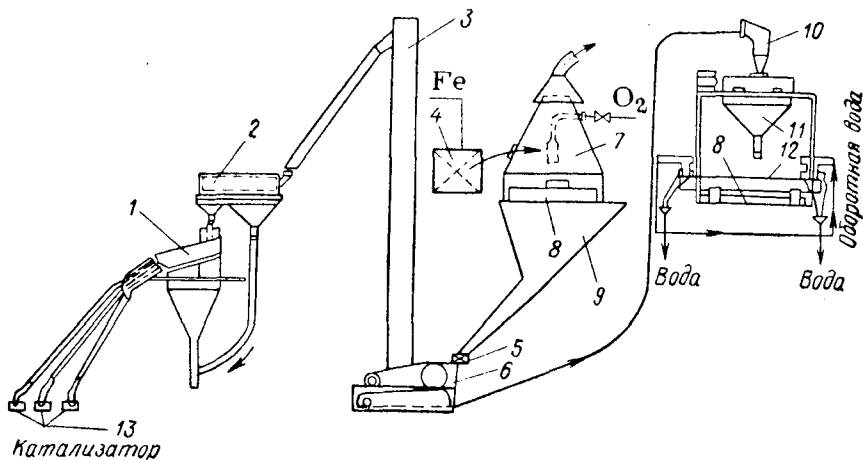


Рис. 65. Схема производства катализатора синтеза аммиака (СА-1)

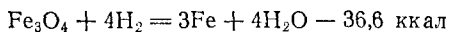
1—гирационное сито; 2—обкаточный барабан; 3—элеватор; 4—индукционная печь; 5—ручной питатель; 6—комбинированная дробилка; 7—окислительный тигель; 8—охлаждающий противень; 9—бункер; 10—циклон; 11—бункер катализаторной мелочи; 12—электродуговая печь; 13—тара для готового катализатора.

Плавку ведут в индукционной печи 4 (рис. 65), в тигель которой загружают ~150 кг сырья. Мощность печи составляет ~100 кВт при номинальном токе генератора 150 А. Плавление железа длится 1,5 ч при 1600 °С. В процессе плавки в печь вводят промоторы — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. 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 магнезитовым кирпичом. Вверху аппарата имеется конической формы водоохлаждаемый колпак с люком для загрузки промоторов. Окисление происходит при  $1600\text{--}2000^\circ\text{C}$  в течение получаса, к поверхности расплавленного металла непрерывно поступает кислород под давлением  $0,4\text{--}0,8$  кгс/см<sup>2</sup>. При окислении расплава в него вводят СаО в виде мела или строительной извести и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99%-ный). Плав катализатора по желобу выливают в противень 8, охлаждаемый оборотной водой. Дно противня перед выливом в него металла 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 с целью частичной обкатки и отсева катализаторной мелочи (фракция 4 мм). Фракционный рассев катализатора производят на гирационном грохоте 1. Крупные частицы ( $>15$  мм) с гирационного сита по соответствующей течке поступают на валковую дробилку для повторного дробления. Частицы  $<5$  мм используют для насыпки в окислительный тигель и для переплавки 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  $1600\text{--}1800^\circ\text{C}$ . Для получения заданного количества FeO в катализаторе, в печь добавляют обрезки железа [179]. 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 ( $\sim 90\%$ ) 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  $415\text{--}425^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $450\text{--}460^\circ\text{C}$ . Он характеризуется появлением новой фазы ( $\alpha\text{-Fe}$ ) и выделением большого количества паров воды. В последнем периоде (довосстановление катализатора) идет восстановление оставшейся незначительной части окислов железа и удале-

ние хемосорбированной и конституционной воды из промоторов. При 500—520 °С восстановление катализатора заканчивается.

Катализатор используют для синтеза аммиака под давлением 300 кгс/см<sup>2</sup>, температуре 450—550 °С, объемной скорости 10 000—30 000 ч<sup>-1</sup>. Степень превращения азотно-водородной смеси в этих условиях составляет 10—16%. Срок службы в колонне предкатализа — 4—8 месяцев, в колонне синтеза — 2—4 г. Регенерацию катализатора не производят.

### Плавленная пятиокись ванадия

Плавленная пятиокись ванадия является одним из лучших катализаторов окисления нафталина во фталевый ангидрид [2, 186—188]. Катализатор производят в виде гранул неправильной формы желтого цвета с характерным металлическим блеском и следующими характеристиками:

Состав, вес %:	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> не менее . . . . .	9,9
Окислы железа + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> не более . . . . .	0,6
Щелочные металлы (в пересчете на Na <sub>2</sub> O), не более	0,2
Плотность, г/см <sup>3</sup> :	
кажущаяся . . . . .	2,88
истинная . . . . .	3,55
Пористость, % . . . . .	~ 8
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	~ 0,6
Средний радиус, Å . . . . .	~ 4200

Производство катализатора осуществляют по следующей схеме.

Пятиокись ванадия 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 ~ 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 плавленной V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по сравнению с другими известными катализаторами окисления нафталина является ее высокая производительность; недостатком — относительно низкий выход фталевого ангидрида ~ 72—73% (на 10—15% ниже выхода на промотированных ванадиевых катализаторах).

### Производство скелетных катализаторов

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 [119, 186, 187]. 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 [189, 190]. 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) [191, 192].

В промышленности используют два типа скелетных никелевых катализаторов — катализатор Бага [193] и никель Ренея [194]. 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 [174]. Реагирующие вещества сохраняют постоянную активность с обеих сторон реакционной поверхности раздела фаз, в связи с чем скорость переноса материала определяется скоростью нарастания толщины диффузионного слоя продукта и выражается формулой

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{BD}{\delta} \quad (\text{IV. 57})$$

где  $\delta$  — толщина диффузионного слоя продукта;  $\tau$  — время;  $D$  — коэффициент диффузии;  $B$  — постоянная.

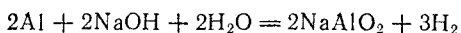
Из различных типов печей, пригодных для получения сплава, лучшими являются высокочастотные печи с автоматическим перемешиванием компонентов, позволяющие получать катализатор высокого качества [189].

Начальные стадии производства для катализатора Бага и никеля Ренея одинаковы: расплавляют Al при  $\sim 660$  °С, повышают температуру до 900—1200 °С 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 °С за счет теплоты образования сплава. В процессе сплавления металлов наблюдается смещение их внешних электронных уровней, с чем связывают промотирую-

щий эффект вводимой добавки (Al). Полученный сплав состоит из Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub> [195, 196]. Считают, что наиболее активные катализаторы дают соединения: NiAl<sub>3</sub> и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> [197].

Условия охлаждения влияют на микроструктуру сплава. Упорядоченные системы с полностью достроенными кристаллическими решетками образуются лишь при медленном остывании сплава. 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 он измельчается более тщательно до мелкой крошки.

Получение никеля Ренея в промышленных условиях осуществляют в открытых аппаратах, снабженных мешалкой и паровой рубашкой [3, 198]. В аппарат заливают 20—30%-ный 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. О количестве выщелоченного алюминия судят по объему выделившегося водорода [198]:



Пересчет на сухой газ при нормальных условиях проводят по формуле

$$v_0 = \frac{v_t \cdot 273 (P - W)}{760 (273 + t)} \quad (\text{IV. 58})$$

где  $v_0$  и  $v_t$  — объемы сухого водорода, приведенные к нормальным условиям и условиям опыта соответственно;  $W$  — давление паров воды при температуре  $t$ .

Количество выщелоченного алюминия определяют по формуле:

$$G = 0,288v_t \frac{P - W}{273 + t} \quad (\text{IV. 59})$$

Если исходный сплав содержит  $a\%$  Al, то степень выщелачивания  $x(\%)$  равна

$$x = \frac{28,8v_t (P - W)}{am (273 + t)} \quad (\text{IV. 60})$$

где  $m$  — количество сплава, взятого на выщелачивание.

Активность скелетных катализаторов связана с наличием в них водорода в физически адсорбированном и растворенном состоянии [199]. Содержание водорода зависит от температуры выщелачивания [198]:

Температура выщелачивания, °С . . . . .	50	80	100
Количество H <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /г катализатора . . . . .	470	160—170	140

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 при  $\sim 100\text{--}120^\circ\text{C}$  и давлении от 20 до 80 кгс/см<sup>2</sup> в жидкой фазе.

## 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 [200—206]. Природные катализаторы дешевы, технология их производства сравнительно проста. Она включает операции размола, формовки гранул, их активацию. 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 промышленности 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, окислы железа, слюду, полевые шпаты и другие примеси. Некоторые природные алюмосиликаты, например, каолин, обладают сравнительно высокой каталитической активностью в реакциях кислотно-основного катализа уже в естественном виде, после сушки и прокаливания. Большинство других требует более глубокой предварительной обработки кислотой при соответствующих оптимальных условиях (температура, концентрация кислоты, продолжительность обработки). В активированных глинах возрастает содержание  $\text{SiO}_2$ , а количество  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшается. Часто для уменьшения потерь алюминия в глинах к активирующему раствору добавляют соль алюминия [46].

Более ускоренная активация при эксплуатации природных глин, по сравнению с синтетическими алюмосиликатами, объясняется наличием в первых неудаленных щелочных включений, которые при температурах реакции выплавляются на поверхность и отравляют ее. Инактивация слабее в реакциях, протекающих при срав-

нительно низких температурах (например, полимеризация, алкилирование и другие).

Глинистые минералы принадлежат к слоистым алюмосиликатам. Их кристаллическая решетка составлена из чередующихся слоев тетраэдров и октаэдров [46]. Группа слоев, сцепленных между собой, образует пакет. Глины различаются природой атомов, находящихся внутри слоя, количеством слоев в пакете, типом упаковки пакетов, природой катионов, заполняющих пустоты между ними. Зазоры между пакетами создают внутрикристаллическую пористость глинистых минералов.

**Природный активированный катализатор из бентонитовых глин** может быть использован для получения автобензина при крекинге вакуумного дистиллята [207].

Основные характеристики:

Состав, вес. %:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,5
CaO . . . . .	3,9
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1,6
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,95
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	~84
Пористость, % . . . . .	~30

Приготовление катализатора состоит из следующих стадий: 1) подготовка глины; 2) активация; 3) промывка; 4) термическая обработка. Схема производства приведена на рис. 66.

Глина со склада 1 через пластинчатый питатель 2 и элеватор 3 поступает на камневыделительные вальцы 4, а затем на бегуны 5, где измельчается с целью лучшего суспензирования (пульпирования) ее в воде. Из бегунов материал загружают в пульпатор 6 с пропеллерной мешалкой, заполненный водой. После перемешивания глины с водой в течение 2—6 ч (в зависимости от сорта глины) полученную суспензию частично (на 50—80%) освобождают от посторонних включений, недиспергирующихся в воде, пропускаемая через вибросито 7. Из приемника репульпатора 9 взвесь глины в воде насосом подают в отстойник (ныне отстойники заменяют гидроциклонами) на окончательную очистку суспензии от примесей (крупных включений), которые значительно дезактивируют катализатор. В аппарате 13 взвесь подщелачивают аммиаком до pH = 10—11, что позволяет получить более активную контактную массу.

Кислотную активацию глины производят в реакторе 14 при перемешивании паром и воздухом. Выщелачивание щелочных примесей происходит при 95—100 °С. Для активации обычно используют серную (соляную или азотную) кислоту. Режим обработки (время, концентрация, расход кислоты) зависит от сорта исходного сырья. Суспензию, прошедшую кислотную обработку, промывают водой в аппарате 16. Принципиально промывку кислотой пульпы можно осуществить в баках-отстойниках, на фильтр-прессах

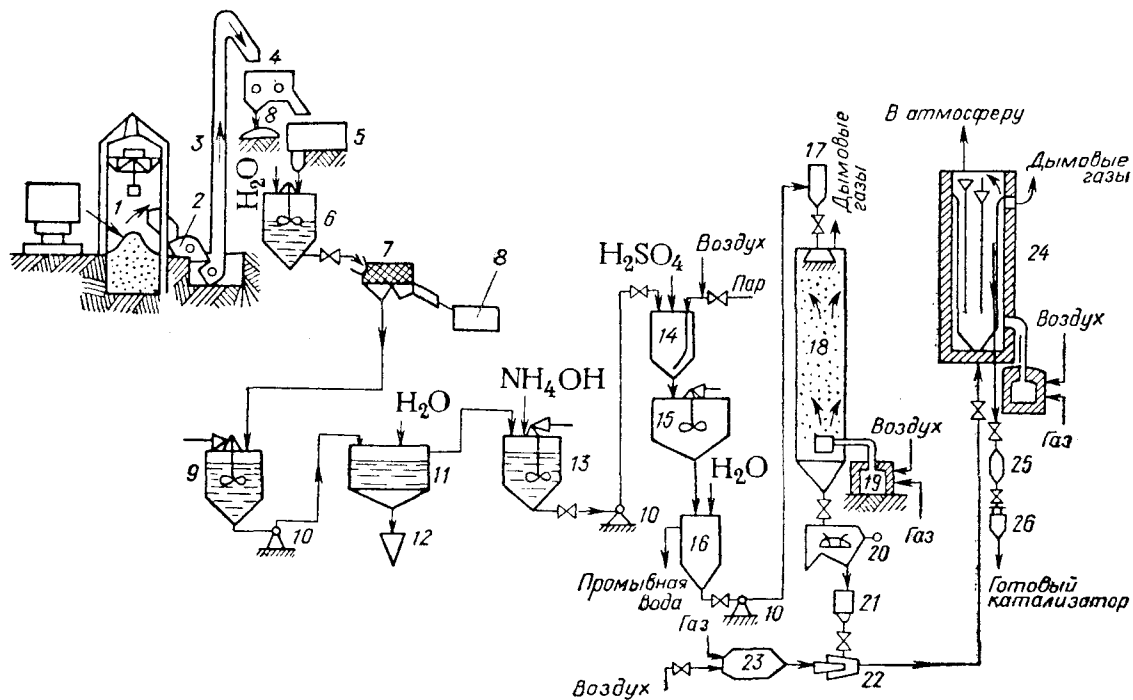


Рис. 66. Схема производства микросферического катализатора из бентонитовых глин:

1—склад сырья; 2—пластинчатый питатель; 3—эlevator; 4—камневыделительные вальцы; 5—бегуны; 6—бакулятор с пропеллерной мешалкой; 7—виброрито; 8—сборник отходов; 9—бак-пульватор; 10—насос; 11—отстойник; 12—бункер-приемник отходов; 13—бак с мешалкой для подщелачивания; 14—реактор для активации; 15—сборная емкость; 16—аппарат для отмывки катализатора от кислоты; 17—напорный бачок; 18—сушильная камера; 19—топка; 20—виброрито; 21—приемник сухого катализатора; 22—эжектор; 23—топка; 24—прокалочная печь кипящего слоя; 25—приемник готового продукта; 26—бункер.

и в гидроциклонах. Подготовленную таким образом суспензию подают насосом в напорный бачок 17 и далее через распылитель в сушильную камеру 18 на сушку дымовыми газами, получаемыми в топке 19. Дымовые газы поступают противотоком распылению, температура сушки составляет 600—650 °С.

На фракционный состав катализатора влияют концентрации и вязкость суспензии, а также удельный расход воздуха на распыление. Повышение концентрации и вязкости увеличивает количество крупных фракций. Для распыления применяют механические, центробежные и пневматические распылители [208].

Полученный в процессе сушки катализатор направляют на вибратор 20, где отделяют крупные частицы ( $>0,2$  мм), которые возвращают в бегуны 5 на повторное измельчение и приготовление суспензии. Отсеянные микросферы поступают в приемник сухого катализатора 21, откуда эжектором 22 при помощи горячих газов, получаемых в топке 23 под давлением, их транспортируют в прокалочную печь кипящего слоя 24. Можно также применять и полочные печи. При прокаливании увеличивается прочность гранул и окончательно формируется их пористая структура. Прокалывание проводят при 550—600 °С в течение  $\sim 10$  ч. Требуемый температурный режим достигается подачей дымовых газов из топки 19, а время пребывания катализатора определяется скоростью подачи и высотой слоя, которая регулируется клапаном на спускной трубе из печи. Прокаленный катализатор через приемник 25 поступает в бункер 26 на охлаждение, а затем на затаривание.

Сопоставление показателей крекинга дистиллята над активированным бентонитом и синтетическим алюмосиликатом показывает, что в случае применения бентонита уменьшается глубина превращения сырья с 76 до 60% и снижаются выходы газа и автобензина. Однако по качеству бензин, получаемый на природном катализаторе, не отличается от полученного на синтетическом алюмосиликате.

### Цеолитные катализаторы

Цеолитные катализаторы в различных поливалентных катионных (или декатионированных) формах используют для проведения реакций органического и неорганического цикла: крекинг, гидрокрекинг, изомеризация, алкилирование, гидрирование, дегидрирование, окисление и т. д. [209—214]. В некоторых случаях они проявляют высокую активность без добавок промоторов, а в других — при нанесении на них активных компонентов. Цеолитные катализаторы термически стабильны, устойчивы по отношению к таким контактными ядам, как сернистые и азотсодержащие соединения, металлы, не вызывают коррозии аппаратуры. Развитая поверхность (до 800 м<sup>2</sup>/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 алюмосиликаты. Наибольшее значение в катализе имеют кристаллические алюмосиликатные цеолиты типа А, X, Y и другие, с прочным трехмерным скелетом [215]. 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 М;  $x$  — 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  $x$  близок к 2; в цеолитах типа X — изменяется от 2,2 до 3; Y — от 3,1 до 5,0; в синтетическом мордените достигает 10. Для каталитических процессов используют цеолиты с  $x = 2,8—6,0$  [215, 216]. При различных условиях синтеза цеолитных катализаторов (химический состав кристаллизуемой массы, параметры кристаллизации, природу катиона) можно в широких пределах изменять величину  $x$  [217, 218]. Так, низкокремнистые катализаторы ( $x = 1,9—2,8$ ) синтезируют в сильно щелочной среде, а в качестве источника кремнезема используют силикат натрия. Для получения высококремнистых цеолитов применяют более реакционно-способные золи или гели кремневой кислоты, а синтез проводят в менее щелочной среде [219].

При синтезе цеолиты получают обычно в  $Na^+$ -форме. Эти катионы могут быть обменены на эквивалентные количества других с образованием различных ионообменных модификаций, имеющих разнообразные каталитические свойства. Для каждого типа цеолита сечения пор и их входные отверстия (окна) имеют молекулярные размеры и являются строго постоянными [215, 220]. Это позволяет достичь высокую селективность катализатора. Так, с помощью цеолитов удается дегидрировать бутиловый спирт из его смеси с изобутанолом или гидрировать олефины из смеси их с изоолефинами [221]. В табл. 18 даны диаметры пор и размеры окон некоторых цеолитов. Синтетические цеолиты можно получить гидротермальным синтезом в виде кристаллов с размерами порядка микрона. Синтез цеолитов в  $Na^+$ -форме сводится к осаждению щелочного алюмокремнегеля с последующей его кристаллизацией [222—227].

Таблица 8

Характеристика пористой структуры цеолитов

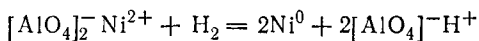
Цеолит	LiA	NaA	KA	CaA	NaX (NaY)	CaX (CaY)
Диаметр полости, Å	12	11—12	11	11	11—13	11—13
Размер окон, Å . . .	4,4	4,0	3,3	4,9	~9	~8

Цеолит типа Y, используемый в качестве компонента катализатора крекинга, получают на основе мелкодисперсного кремне-

зема [228]. Последний осаждают из раствора силиката натрия раствором аммонийных солей  $[\text{NH}_4\text{NO}_3$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ . Полученную суспензию кремнезема промывают пятикратным (в расчете на  $\text{SiO}_2$ ) количеством воды, отжимают на вакуум-фильтре, смешивают со щелочным раствором алюмината натрия с целью получения реакционной массы заданного состава (в мол):  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,0$ ;  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,4$ . Приготовленный щелочной алюмокремнегель гомогенизируют и подвергают низкотемпературной ( $95-100^\circ\text{C}$ ) гидротермальной кристаллизации. Кристаллы цеолита отделяют от маточного раствора, промывают от избытка щелочи до рН промывных вод равного 10,5 и высушивают.

Для приготовления цеолитных катализаторов используют в основном 3 метода.

**Ионный обмен** [215, 229, 230]. Обмен катионов  $\text{Na}^+$  на ионы других элементов или  $\text{H}^+$ . Таким методом можно ввести в цеолитную структуру металлы, например Ni и Pt. Никель — обменный цеолит (или цеолит, содержащий комплексные катионы) может быть восстановлен водородом при  $\approx 500^\circ\text{C}$  в металлический никель [230]. При этом, наряду с атомами никеля образуются протоны, которые компенсируют вместо ионов  $\text{Ni}^{2+}$  отрицательные заряды алюмосиликатного скелета:



Каталитическую систему Pt на цеолите используют в реакциях дегидрирования циклогексана и деметилирования толуола [231]. Исходный цеолит типа Y имеет состав, вес. %:  $\text{SiO}_2 - 63,5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 23,5$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 13,0$ ; Fe — 0,05. Цеолит промывают деионизированной водой, обрабатывают водным 0,01 M раствором  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  при  $98-100^\circ\text{C}$ . После обмена цеолит отмывают до отсутствия ионов хлора в фильтрате, сушат при  $110^\circ\text{C}$ , а перед использованием восстанавливают в токе водорода при  $500^\circ\text{C}$ , получая при этом металлическую Pt на цеолитном носителе.

**Пропитка обезвоженного** цеолита некоторыми растворимыми органическими или неорганическими соединениями металлов с последующей термической обработкой. Соединения должны разлагаться 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 [214].

**Введение каталитически активного компонента в момент синтеза (кристаллизации) цеолита** [215, 232]. Метод используют в тех случаях, когда введение каталитической добавки в готовые кристаллы цеолита невозможно.

Производство цеолитсодержащих катализаторов крекинга освоено в Советском Союзе на базе промышленной катализаторной фабрики по выработке алюмосиликатного шарикового катализатора

(см. гл. IV, стр. 105) [43]. При формировании цеолитсодержащего катализатора в отличие от алюмосиликатного в смесь гелеобразующих растворов жидкого стекла и сульфата алюминия вводят водную суспензию цеолита. Последнюю получают 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 формирование. Активация катализатора заключается в последовательной обработке его растворами нитрата аммония и смеси нитратов редкоземельных металлов с целью введения в контактную массу катионов лантаноидов. Содержание натрия в процессе активации снижается до 0,2%. Затем сырые шарики промывают паровым конденсатом.

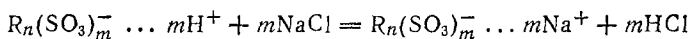
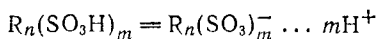
Последующие операции выполняют по технологической схеме, принятой для алюмосиликатного катализатора. Использование цеолита в качестве наполнителя обеспечивает большую устойчивость катализатора к растрескиванию при термообработке. Крекинг на цеолитсодержащих катализаторах позволяет на 20—25% увеличить выход бензина, глубину конверсии при меньшей рециркуляции, улучшить качество продукции, снизить выход фракции C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub> и кокса.

### 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: этерификация, алкилирование, дегидратация, гидратация, полимеризация и другие [233—235].

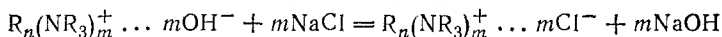
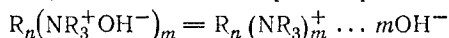
Иониты представляют собой сшитые полимеры, имеющие в молекуле специфические функциональные группы, способные посылать в раствор как катионы, так и анионы. В зависимости от характера генерируемых ионов смолы обладают свойствами либо полимерных твердых кислот (катиониты), либо полимерных твердых оснований (аниониты) [3, 236]. Полимерная смола состоит из каркаса, связанного валентными силами и обладающего определенным зарядом, который компенсируется зарядом ионов противоположного знака (противоионов). 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 [236]. Например, катионообмен можно охарактери-

зовать 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 [233]. 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  $A_{\text{и}}$  [237]:

$$A_{\text{и}} = \frac{k_{\text{гет}}}{k_{\text{гом}}} \quad (\text{IV.61})$$

Каталитически активными могут быть иониты с  $A_{\text{и}}$  как менее, так и более единицы.

Активность ионита, как катализатора, определяется в значительной степени его химическим составом и строением, пористой структурой, адсорбционной способностью по отношению к реагентам [3]. Химическая структура полимера (расстояние между полимерными цепями, густота поперечных шивок) определяет избирательность действия ионита. Пористая структура органического катализатора влияет на активность через внутреннюю диффузию компонентов. Различают диффузию в порах ионита и диффузию в массе полимера. Последняя связана с объемной растворимостью компонентов реакционной смеси внутри ионита и зависит от химической структуры полимера.

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 [236, 238—240]. Во многих случаях каркас ионита используют как носитель металла-катализатора. Насыщая катионит соответствующими ионами металла с его последующим восстановлением, удается достичь высокой степени дисперсности катализатора [241]. 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 [242]:

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 мономерях, превращают в высокомолекулярное соединение с помощью тех же реакций полимеризации или поликонденсации;

3) ионогенные группы вводят в момент образования полимера.

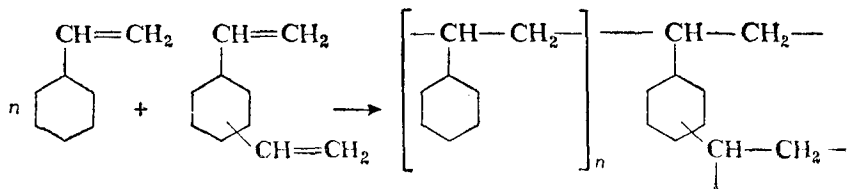
В качестве исходных мономеров могут быть использованы самые разнообразные соединения, вступающие в реакцию полимеризации, однако наиболее качественные иониты получают, если исходными мономерами являются стирол и дивинилбензол.

**Н-катионит КУ-2**, относящийся к монофункциональным сильнокислотным катионитам полимеризационного типа, наиболее часто используют в катализе [243]. По химическому составу это сульфированный полимер стирола с дивинилбензолом. Содержание последнего составляет ~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 набухаемостью. Последнее улучшает механические свойства катализатора, но ухудшает его кинетическую характеристику.

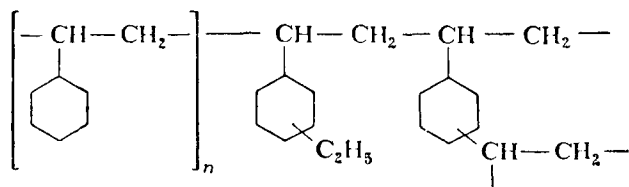
Основные характеристики катализатора КУ-2:

Элементарный состав, вес. %:	
С . . . . .	50,6
Н . . . . .	5,5
S . . . . .	16,0
О . . . . .	27,75
Плотность, г/см <sup>3</sup> :	
насыпная . . . . .	0,75
истинная . . . . .	1,3
Зольность, вес. % . . . . .	0,15

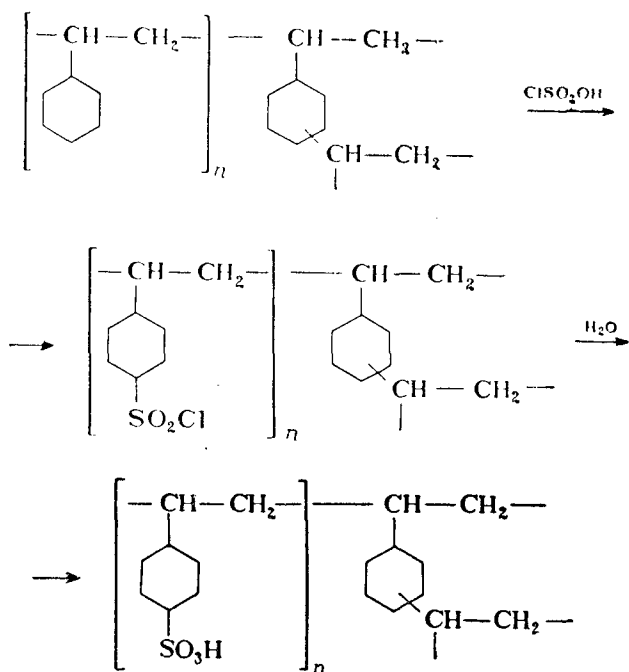
Получение КУ-2 сводится к полимеризации стирола и дивинилбензола, смешанных в заданном соотношении [236, 244]. Процесс идет в присутствии катализатора (чаще всего перекиси бензоила) по реакции:



Так как технический дивинилбензол содержит почти равное количество этилстирола, в готовом сополимере имеются также 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

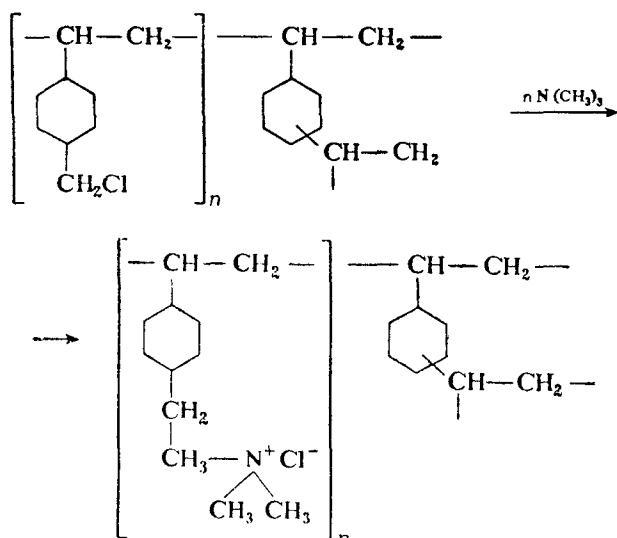


Для равномерного сульфирования зерна во всем объеме реакцию проводят в дихлорэтано, вызывающем набухание сополимера и растворяющем хлорсульфовую кислоту. Благодаря этому реакция идет с высоким выходом и в мягких условиях: при комнатной температуре, в отсутствие катализаторов, при малых избытках кислоты.

КУ-2 используют для синтеза дефенилпропана, гидратации олефинов, дегидратации спиртов, конденсации фенола с ацетоном.

При 75 °С, атмосферном давлении и объемной скорости  $V = 0,4-0,5 \text{ ч}^{-1}$  степень превращения исходных реагентов в реакции конденсации с участием 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 [236]. АВ-17 — это прозрачные желтые зерна сферической формы, размером 0,4—1,2 мм с насыпной плотностью 0,74 г/см<sup>3</sup>; механически прочен. Получают его при взаимодействии хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола с триметиламином:



АВ-17 используют в качестве катализатора в реакциях органического синтеза.

### КАТАЛИЗАТОРЫ ЦИГЛЕРА — НАТТА ГЕТЕРОГЕННОГО ТИПА

Катализаторы Циглера — Натта применяют для получения линейных и стереорегулярных полимеров: полиэтилена, 1,4-цисполибутадиена, 1,4-цисполиизопрена и других [245—247]. Катализаторы представляют собой продукты взаимодействия галогенидов, оксигалогенидов, ацетилацетонатов, алкоколятов, окисей и других соединений переходных металлов с металлалкилами, гидридами, амидами и другими соединениями металлов I—III группы периодической системы, называемых сокатализаторами [245].

Соединения переходных элементов характеризуются незаполненными *d*-орбитами и в низшем валентном состоянии могут ассоциировать с алкилами металлов, образуя комплексы с сильно

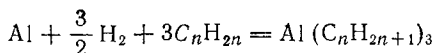
поляризованными связями. Наиболее активные катализаторы получают из соединений Ti, Cr, V и Zr при взаимодействии последних с алкилами металлов [247]. Лучшими сокатализаторами для производных Ti и V являются алкилы алюминия, а для производных циркония — алкилы щелочных и щелочно-земельных металлов.

В некоторых случаях твердая фаза катализатора имеет микроструктурную структуру и присутствует в виде коллоидного раствора. Катализаторы Циглера — Натта получают смешением компонентов при комнатной или повышенной температуре в углеводородных средах. Соотношение компонентов и порядок их смешения оказывают существенное влияние на активность, стереорегулирующее действие, молекулярный вес и структуру образующихся полимеров. Строгие требования, предъявляемые к соотношению компонентов указанных катализаторов, связаны с валентным состоянием титана или другого переходного металла в каталитическом комплексе. Эффективные катализаторы должны включать соединения металла в двухвалентном состоянии.

Твердый нерастворимый катализатор, приготовленный из  $TiCl_3$  в сочетании с триэтилалюминием используют для полимеризации бутадиена и изопрена. Основным сырьем для получения  $TiCl_3$  служит  $TiCl_4$ . Другим компонентом реакции является какой-либо восстановитель, например,  $H_2$ , Na, Mg, Al, Si, Ti и другие [248].

Так, процесс термического восстановления  $TiCl_4$  натрием можно проводить в промышленных условиях следующим образом [249]. Реактор, в который помещают металлический натрий, герметизируют, устанавливают в электропечь, нагревают до  $500-550^\circ C$ , после чего в расплав натрия подают  $TiCl_4$ . Процесс регулируют изменением температуры и давления в реакторе, скоростью подачи  $TiCl_4$ . Полученную солевую смесь передавливают в герметическую изложницу, которую после охлаждения сплава вскрывают, а полученный слиток  $TiCl_3$  подвергают размолу.

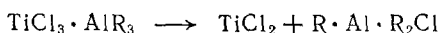
Алкилы алюминия получают прямым синтезом из Al,  $H_2$  и олефина по схеме [250]:



В шаровой мельнице измельчают алюминий в атмосфере азота и в среде триэтилалюминия [соотношение  $Al : Al(C_2H_5)_3 = 1 : 10$ ], далее смесь переводят в автоклав, суспензии дают осесть, вводят олефин и водород под давлением  $200 \text{ кгс/см}^2$ . При нагревании в течение 4—5 ч при  $110-120^\circ C$  давление снижают до  $60 \text{ кгс/см}^2$ . Автоклав охлаждают, непрореагировавший водород и образующийся предельный углеводород выпускают, а триэтилалюминий отделяют фильтрованием от не вступившего в реакцию алюминия и подвергают перегонке под вакуумом. Все аппараты и трубопроводы для алюминийалкилов изготавливают из нержавеющей стали или меди.



Взаимодействие  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  с  $\text{TiCl}_3$  с образованием каталитического комплекса, по мнению некоторых авторов [251], начинается адсорбцией молекул алюминийалкила на кристаллах  $\text{TiCl}_3$ , и в дальнейшем очень медленно протекает реакция разложения комплекса  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlR}_3$  по схеме:



Взаимодействие возможно как при повышенной (70—110° С), так и при комнатной температурах.

При полимеризации этилена катализаторами служат смеси  $\text{TiCl}_4$  с  $\text{AlR}_3$ ;  $\text{TiCl}_4$  с  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  и другие.

Общий метод получения  $\text{TiCl}_4$  заключается в хлорировании титаносодержащих шлаков, чаще всего с последующим конденсированием образующихся паров хлористого титана [248]. Первоначально идет хлорирование низших окислов титана  $2\text{TiO} + 2\text{Cl}_2 = = \text{TiCl}_4 + \text{TiO}_2$ , а далее уже хлорирование  $\text{TiO}_2$ . Взаимодействие  $\text{Cl}_2$  с  $\text{TiO}_2$  протекает в тонком сорбционном слое, образующемся вокруг части углерода и  $\text{TiO}_2$ . Возможно, что хлорирующим агентом при этом является сорбционный комплекс типа  $\text{COCl}_2$ , который взаимодействует с  $\text{TiO}_2$ , образуя  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Примеси, находящиеся в титановом шлаке ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и другие) играют в процессе хлорирования окислов титана активирующую роль.

В зависимости от природы используемого для хлорирования титанового шлака в образующемся  $\text{TiCl}_4$  может быть различное количество примесей — хлоридов Fe, Al, Mg, Mn, Ca, Si. В промышленных условиях все полученные хлориды подвергают конденсации, пропуская их через насадку, орошаемую охлажденным  $\text{TiCl}_4$ . Часть твердых хлоридов растворена в  $\text{TiCl}_4$ .

Учитывая агрессивность  $\text{TiCl}_4$  к обычным применяемым в машиностроении сталям и футеровочным материалам, при изготовлении аппаратуры в производстве  $\text{TiCl}_4$  используют специальные стали. Проникновение  $\text{TiCl}_4$  в атмосферу значительно ухудшает санитарно-гигиенические условия рабочих, поэтому в производстве этого продукта используют полностью герметичную аппаратуру. При добавлении  $\text{TiCl}_4$  к раствору триэтилалюминия в гексане, бензине или в других углеводородах выпадает черный труднорастворимый осадок  $\text{TiCl}_3$ , часть которого находится в коллоидном состоянии. Более активной и удобной для работы является коллоидная дисперсия, хотя твердый осадок также вызывает полимеризацию этилена [250]. Активность катализатора зависит от мольного соотношения триэтилалюминия и  $\text{TiCl}_4$ : рекомендуется брать 8—12 моль  $\text{AlR}_3$  на 1 моль  $\text{TiCl}_4$ .

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. Боресков Г. К., Катализ, ч. 1 и 2, СО Изд. «Наука», Новосибирск, 1971.
2. Мухленов И. П. и др., Катализ в кипящем слое, Изд. «Химия», 1971.
3. Иоффе И. И., Письмен Л. М., Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», 1965.
4. Simon A. u. a. Z. anorg Chem., 61, № 1/2, 314 (1962).
5. Калугина Т. А., сб. «Производство аммиака и азотной кислоты», Ташкент, 1965, стр. 275.
6. Пат. США 2910343, 1959.
7. Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, Изд. «Химия», 1971.
8. Марковский К. В., сб. «Научные основы подбора и производства катализаторов», СО Изд. «Наука», Новосибирск, 1964, стр. 195.
9. Plasek Ch., Pedigo Ch. Z., Ind. Eng. Chem., 51, № 4, 94 (1959).
10. Оборин В. И., Синтетический алюмосиликатный катализатор, Грозный, 1949, стр. 95.
11. Агафонов А. В., Алюмосиликатные катализаторы, Гостоптехиздат, 1952, стр. 96.
12. Венгерова Н. В., Гастева Е. А., сб. «Вопросы гидрогенизации жиров», Пищепромиздат, 1937, стр. 14.
13. Emmet P. H., Catalysis, vol. 3, New York, 1955, 417.
14. Окатов А. П., ЖПХ, 2, № 1, 21 (1929).
15. Боресков Г. К. и др., ЖФХ, 22, № 5, 603 (1948).
16. Неймарк И. Е., Усп. хим., 25, № 6, 744 (1956).
17. Когонова Э. М., Шахова Т. Е., Паниткова А. Е., Коллоидн. ж., 23, № 5, 568 (1961).
18. Мухленов И. П. и др., Хим. пром., № 11, 847 (1963).
19. Мухленов И. П., Авербух А. Я., Витвицкий А. И., Гузенков В. К., авт. свид. 165676, 1964; Бюлл. изобрет., № 20 (1964).
20. Долгов Б. Н., Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1959.
21. Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Мухленов И. П., Кинетика и катализ, 6, № 2, 352 (1965).
22. Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Хим. пром., № 10, 751 (1965).
23. Мухленов И. П. и др., Там же, № 8, 600 (1971).
24. Боресков Г. К., Там же, № 8, 221 (1947).
25. Боресков Г. К., Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954.
26. Мухленов И. П., Грабер Д. Г., Добкина Е. И., Хим. пром., 4, 214 (1964).
27. Анохин В. Н., Чечко В. А., Мухленов И. П., ЖПХ, 40, 973 (1967).
28. Ворожцов Н. Н., Хим. пром., № 6, 176 (1947).
29. Мельник Б. Д., Там же, № 4, 195 (1956).
30. Судариков Б. Н., Раков Э. Г., Процессы и аппараты урановых производств, Изд. «Машиностроение», 1969.
31. Мухленов И. П., Кузнецов Д. А., Авербух А. Я., Тумаркина Е. С., Фурмер И. Э., Общая химическая технология, Изд. «Высшая школа», 1970.
32. Малиновская Т. А., Разделение суспензий в промышленности органического синтеза, Изд. «Химия», 1971.
33. Болотов Б. А., Комаров В. А., Низовкина Т. В., Практические работы по органическому катализу, Изд. ЛГУ, 1959.
34. Алиев Р. Г., Оператор по производству шарикового алюмосиликатного катализатора, Азнефтеиздат, Баку, 1956.
35. Высоцкий З. З., Неймарк И. Е., Укр. хим. ж., 20, № 5, 513 (1954).
36. Frank G. I., Drake L. S., J. Coll. Sci., 2, 399 (1947).
37. Рубинштейн А. М., Клячко-Гурвич А. Л., Акимов В. М., Изв. АН СССР. ОХН, № 5, 780 (1961).

38. Семенова Е. С., сб. «Научные основы подбора и производства катализаторов», СО Изд. АН СССР, Новосибирск, 1964, стр. 401.
39. Сб. «Катализ в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности», кн. II, Гостоптехиздат, 1961, стр. 392.
40. Там же, кн. III, Гостоптехиздат, 1963, стр. 18.
41. Пат. США 2384942—2384946, 1945.
42. Давидянц А. А., Первушкин Н. И., Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикагелей, Изд. «Химия», 1972.
43. Пат. США 2282173, 1942.
44. Облад А., Милликен Т., Миллс Г., Катализ в органической химии, ИЛ, 1953, стр. 185.
45. Loreg P., Chem. Eng., 58, № 11, 218 (1951).
46. Скарченко В. К., Алумосиликатные катализаторы, Изд. АН УССР, Киев, 1963.
47. Панченков Г. М., Казанская А. С., Петросян С. П., ЖФХ, 34, 2373 (1960).
48. Масагутов Р. М., Шестакова Н. М., Хим. и технол. топлив и масел, № 1, 69 (1959).
49. Мирский Я. В., Там же, № 12, 45 (1957).
50. Высоцкий З. З., Шаля В. В., сб. «Получение, структура и свойства сорбентов», Госхимиздат, 1959, стр. 125.
51. Терентьев Д. Ф., сб. «Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты», Госхимиздат, 1963, стр. 114.
52. Saint-Gobain, Канад. пат. 815445, 1969; Sulphur Institute J., № 3, (1969).
53. Амелин А. Г., Технология серной кислоты, Изд. «Химия», 1971.
54. Jugu P. u. a., Z. anorg. Chem., 303, 121 (1960).
55. Kuczyński W., Rosochowicz, J. Roczniki Chem., 33, 479 (1959).
56. Боресков Г. К., Риттер Л. Г., Хим. пром., № 6, 5 (1946).
57. Справочник серноокислотчика, под ред. К. М. Малина, Изд. «Химия», 1971.
58. Боресков Г. К., Гуминская М. А., Сборник трудов Укр. хим. ин-та, № 1, 1935, стр. 8.
59. Илларионов В. В., сб. «Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты», Госхимиздат, 1963, стр. 7.
60. Боресков Г. К., Риттер Л. Г., Волкова Е. И., ЖПХ, 22, № 3, 250 (1949).
61. Мухленов И. П., ЖПХ, 25, 793 (1952).
62. Полякова Г. М. и др., Кинетика и катализ, 12, № 3, 666 (1971).
63. Ивановский Ф. П., Брауде Г. Е., Хим. пром., № 1, 14 (1938).
64. Анохин В. Н., Автореф. докт. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, 1967.
65. Фурен Э. Л., Гернет Б. В., Селинова Т. А., Хим. пром., № 4, 285 (1972).
66. Bertolini P., Chem. Eng. Sci., 9, № 2, 135 (1958).
67. Kodama S., Murata J., J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec., 52, 41 (1948).
68. Маркина М. И. и др., Кинетика и катализ, 2, № 6, 867 (1961).
69. Уханев В. П., Жидков Б. А., Вестн. техн. и эконом. информ., № 1, 62 (1959).
70. Корнус В. М., Беспозванная Ф. А., Нефтепереработка и нефтехимия, № 9, 8 (1965).
71. Кукушкин И. И., О причинах потери активности и работоспособности катализатора конверсии окиси углерода, Луганск, Облиздат, 1961.
72. Атрощенко В. И. и др., сб. «Научные основы подбора и производства катализаторов», Новосибирск, Изд. СО «Наука», 1964, стр. 224.
73. Горин Ю. А., Хим. пром., № 3, 8 (1959).
74. Пат. ФРГ 63786, 1963.
75. Марголис Л. Я., Гетерогенное каталитическое окисление углеводов, Изд. «Химия», 1967.
76. Сборник рефератов НИР, НИИХИММАШ, сер. 03, № 1—2, 1971, Иркутск, стр. 20.
77. Volkova N. A., Koll. Z., 69, 280 (1934).

78. Мусленко В. П., Товбин М. В., Укр. хим. ж., 28, № 3, 315 (1962).
79. Товбин З. М., Стражеско Д. Н., Там же, 34, № 9, 111 (1968).
80. Пат. США 2608521, 1952.
81. Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии, Изд. «Химия», 1964.
82. Дерягин Б. В. и др., ЖФХ, № 8, 32 (1958).
83. Левич В. Г., Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1959, стр. 67.
84. Альтшулер М. А., Коллоид. ж., 23, № 6, 646 (1961).
85. Мухленов И. П. и др., Хим. пром., № 1, 42 (1961); № 11, 770 (1961); № 7, 517 (1967); № 7, 515 (1970).
86. Авербух А. Я., Витвицкий А. И., Мухленов И. П., ЖПХ, 39, № 5, 1124 (1966); Изв. вузов Хим. и хим. технол., 9, № 6, 955 (1966); 10, № 2, 249 (1967).
87. Stilwell W. D., Ind. Eng. Chem., 49, № 2, 245 (1957).
88. Сафонов И. С. и др., Хим. пром., № 9, 687 (1970).
89. Шилов Н. А., Лепинь Л. К., Вестн. Ломоносовского физико-химического общества, 1, вып. 1, (1919).
90. Тесленко В. М., Мухленов И. П., Анохин В. Н., ЖПХ, 40, № 12, 2663 (1967).
91. Анохин В. Н., Мухленов И. П., Косяк А. А., Там же, 40, № 12, 2668 (1967).
92. Мухленов И. П. и др., Хим. пром., № 11, 847 (1963).
93. Herbergt Galsma, пат. ФРГ 1272896, 1969.
94. Ting Sh. E., Mcininch E., J. Catalysis, 8, № 3, 229 (1964).
95. Боресков Г. К., Чесалова В. С., Хим. пром., № 6, 476 (1960).
96. Китайгородский И. И., Родин С. В., Труды Института строительных материалов минерального происхождения и стекла, изд. Научно-техн. упр. ВСНХ, в. 26, 1926, стр. 6.
97. Водород — хром, Изд. «Наука», 1971, стр. 226.
98. Быков В. Т., сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, 1953, стр. 224.
99. Быков В. Т., Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 583 (1952).
100. Быков В. Т., Природные сорбенты Дальнего Востока, Изд. АН СССР, 1948.
101. Залевский Н. И., Быков В. Т., сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, 1958, стр. 267.
102. Кальверт Р., Диатомиты, перев. с англ., ИЛ, 1953.
103. Кашенко Г. А., Основы металловедения, Госметаллургиздат, 1950, стр. 544.
104. Скобло А. И., Трегубова И. А., Егоров Н. Н., Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, Гостехиздат, 1962.
105. Беркман С., Моррелл Д., Эглофф Г., Катализ в неорганической и органической химии, кн. 1, Гостехиздат, 1949.
106. Кукина А. И., Баландин А. А., Практикум по органическому катализу, Изд. МГУ, 1966.
107. Куколев Г. В., Химия кремния и физическая химия силикатов, Изд. «Высшая школа», 1966.
108. Высоцкий З. З., Шаля В. В., сб. «Получение, структура и свойства сорбентов», Госхимиздат, 1959, стр. 125.
109. Кольцов С. И., Алесковский В. Б., Силикагель, его строение и химические свойства, Госхимиздат, 1963.
110. Дзисько В. А. и др., Хим. пром., № 4, 284 (1967).
111. Дзисько В. А., Борисова М. С., Красиленко Н. П., Тарасова Д. В., авт. свид. 175295, 1965; Бюлл. изобрет., № 21 (1965).
112. Калико М. А., Федотова Т. В., сб. «Получение, структура и свойства сорбентов», Госхимиздат, 1959, стр. 290.
113. Вишнякова Г. П. и др., Кинетика и катализ, 11, № 6, 1545 (1970).
114. Дзисько В. А., сб. «Получение, структура и свойства сорбентов», Госхимиздат, 1959, стр. 311.

115. Дзисько В. А., сб. «Научные основы подбора и производства катализаторов», Изд. СО АН СССР, 1964, стр. 87.
116. Битепаж Ю. А., Молдавский Б. Л., Алюмосиликатные катализаторы, Гостоптехиздат, 1952, стр. 71.
117. Битепаж Ю. А. сб. «Рефераты научных работ ЛенНИИ за 1950—1957 гг.», Гостоптехиздат, 1958, стр. 61, 54.
118. Пат. США 2437533, 1948.
119. Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н., Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке, Изд. «Химия», 1971.
120. Боресков Г. К., Чесалова В. С., Хим. пром. № 6, 38 (1960).
121. Лейбуш А. Г. Там же, № 6, 41 (1956).
122. Корнилов В. П., Лейбуш А. Г., Труды ГИАП, т. 6, 1956, стр. 65.
123. Тесленко В. М., Автореф. канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, 1966.
124. Рожественский В. П., ЖПХ, 34, № 8, 1834 (1961).
125. Жадановский Н. Б., Хим. и технол. топлив и масел, № 8, 15 (1958).
126. Ганз С. Н., Теоретические основы и технология синтеза аммиака, Изд. «Высшая школа», Киев, 1969.
127. Лейбуш А. Г., и др., Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов, Изд. «Химия», 1971.
128. Кацобашвили Я. Р. и др., Труды Института нефти АН СССР, вып. 14, Изд. АН СССР, 1960, стр. 160.
129. Лейбуш А. Г. и др., Хим. пром., № 2, 90 (1961).
130. Замятина Ф. Ф., сб. «Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты», Госхимиздат, 1963, стр. 145.
131. Добкина Е. И., Автореф. канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, 1965.
132. Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Филиппова З. Г., авт. свид. 312618, 1971; Бюлл. изобрет., № 26 (1971).
133. Мухленов И. П. и др., Хим. пром., № 6, 423 (1967).
134. Мухленов И. П. и др., Там же, № 9, 672 (1968).
135. Мухленов И. П. и др., Катализаторы для реакции во взвешенном слое. II Всеоюзное совещание по псевдооживленному слою (Иваново), Изд. «Химия», 1971, стр. 84.
136. Мухленов И. П., Добкина Е. И., ЖПХ, 44, № 6, 1417 (1971).
137. Мухленов И. П. и др., Там же, 44, № 3, 643 (1971).
138. Гербурт Е. В., Богатырева В. М., сб. «Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты», Госхимиздат, 1963, стр. 43.
139. Сальков В. Я., Мухленов И. П., Добкина Е. И., сб. «Исследования в области неорганической технологии. Соли, окислы, кислоты», Изд. «Наука», 1972, стр. 293.
140. Ciarrate F. G., Helm C. D., Bagal L. L., Catalysis in Practice, № 5, 49 (1957).
141. Noden D., Chem. a. Process Eng., 50, № 10, 67 (1969).
142. Уокер Д. Ф., Формальдегид, Госхимиздат, 1957.
143. Скворцов С. О., Производство формалина и уротропина, Гослесотехн. изд., 1947.
144. Мухленов И. П., Авербух А. Я., Витвицкий А. И., ЖПХ, 37, № 4, 705 (1964).
145. Абдукадыров А. А., Максудходжаева А. С., сб. «Каталитическая переработка углеводородного сырья», вып. 5, Ташкент, Изд. «Фан», 1971, стр. 9.
146. Фарбер Б. М., Нейзлер С. И., Азотная пром., № 1, 26 (1965).
147. Плинер Ю. Л., Василевская Л. В., Хим. пром., № 11, 844 (1971).
148. Кановец П. И., сб. «Научные основы подбора и производства катализаторов», Изд. СО «Наука» Новосибирск, 1964, стр. 438.
149. Natta G., Rigamondi R., Handbuch Katalysis, 2, 412 (1957).
150. Natta G., J. chem. phys., 51, № 7—8, 702 (1954).
151. Власенко В. М. и др., Хим. пром., № 1, 1 (1961).
152. Runge F., Zepf K., Brennst-chem., 35, 167 (1954).
153. Nuttig G., Discuss. Faraday Soc., 30, № 8, 215 (1950).

154. Илларионов В. В., Озеров Р. П., Кильдишева Е. В., Гербурт Е. В., авт. свид. 116093; Бюлл. изобрет., № 11, 26 (1958).
155. Буряк Н. И., Макарова Е. И., сб. «Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты» Госхимиздат, 1963, стр. 62.
156. Илларионов В. В., Гербурт Е. В., Кильдишева Е. В., Озеров Р. П., авт. свид. 107200; Бюлл. изобрет., № 6, 19 (1957).
157. Илларионов В. В., Металлург. и хим. пром. Казахстана, № 1, 75 (1959).
158. Илларионов В. В., Озеров Р. П., Труды второго совещания по термографии, Изд. АН СССР, 1961, стр. 353.
159. Мухленов И. П., Добкина Е. И., Ласточкин Ю. В., ЖПХ, 39, № 12, 2822 (1966).
160. Мухленов И. П., Верещагин Ф. П., Труды ЛТИ им. Ленсовета, Госхимиздат, 1956, стр. 70.
161. Кузьминых И. Н., Турхан Э. Я., Хим. пром., № 6, 27 (1934).
162. Waeser V., Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. 3, 1916, S. 1692.
163. Боресков Г. К., Соколова Т. И., ЖФХ, № 8, № 3, 87 (1944).
164. Гинстлинг А. М., ЖХП, № 7, 512 (1937).
165. Григорьев П. Н., Матвеев М. А., Растворимое стекло, Промстройиздат, 1956.
166. Анохин В. Н., Мухленов И. П., ЖПХ, 35, № 1, 37 (1962).
167. Фигуровский Н. Я., Там же, 9, № 1, 37 (1936).
168. Faith L. L., Keyes D. B., Clark R. L., Ind. Eng. Chem., 2, 191 (1957).
169. Lush E. J., J. Soc. Chem. Ind., 219 (1923).
170. Краткая химическая энциклопедия, т. 4. Изд. «Советская энциклопедия», 1965, стр. 38.
171. Мелвин-Хьюз Э. А., Физическая химия, кн. II, ИЛ, 1962, стр. 916.
172. Гуляев А. П., Металловедение, Оборонгиз, 1956.
173. Lindemann F. A., Phys. Z., 11, 609 (1910).
174. Кингери У. Д., Введение в керамику, Стройиздат, 1964.
175. Будников П. П., Гинстлинг А. М., Реакции в смесях твердых веществ, Стройиздат, 1965.
176. Кашенко Г. А., Основы металлостроения, Госметаллургиздат, 1950.
177. Атрощенко В. И., Алексеев А. М., Засорин А. П., Кириллов И. П., Конвисар В. И., Ястребенецкий А. Р., Курс технологии связанного азота, Изд. «Химия», 1968.
178. Атрощенко В. И., Каргин С. И., Технология азотной кислоты, Изд. «Химия», 1970.
179. Соколовский А. А., Яшке Е. В., Технология минеральных удобрений и кислот, Изд. «Химия», 1971.
180. Дмитриенко Л. М. и др., Хим. пром., № 10, 750 (1963).
181. Лачинов С. С., Кузнецов Л. Д., Курковский В. А., сб. «Проблемы кинетики и катализа», Изд. АН СССР, 1958, стр. 10.
182. Самченко Н. П., Русов М. Т., Стрельцов О. А., сб. «Катализ и катализаторы», Изд. «Наукова думка», Киев, 1966, стр. 96.
183. Шишкова В. Н., Кузнецов Л. Д., Лачинов С. С., Труды ГИАП, вып. 11, Госхимиздат, 1960, стр. 15.
184. Лачинов С. С., Производство синтетического аммиака в Германии, Госхимиздат, 1947, стр. 34.
185. Томас Дж., Томас У., Гетерогенный катализ, Изд. «Мир», 1969.
186. Соколовский Д. В., Сокольская А. М., Металлы — катализаторы гидрогенизации, Изд. «Наука» Алма-Ата, 1970.
187. Соколовский Д. В., Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах, Изд. «Наука» Алма-Ата, 1970.
188. Ройтер В. А., Корнейчук Г. П., Ушакова В. П., Стукановская Н. А., Каталитическое окисление нафталина, Изд. АН УССР, Киев, 1963.
189. Богословский Б. М., Казакова З. С., Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии, Госхимиздат, 1957, стр. 144.
190. Фрейдлин Л. Х., Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 2258 (1960).

191. Фасман А. Б., Соколовский Д. В., Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1968.
192. Либер Е., Мориц Ф., сб. «Катализ, катализаторы органических реакций», ИЛ, 1955.
193. Мещеряков А. П., Сборник статей по общей химии, т. 2, 1953, стр. 828; РЖХим, 22, 47989 (1954).
194. Пат. США 1563787, 1925; 1628191, 1927; 1915473, 1933.
195. Alexander W. O., Vonghan N. B., J. Inst. Metal., 247 (1937).
196. Bradley A. J., Taulor A., Proc. Roy. Soc. Ser. A., 159, 56 (1937).
197. Schwab G. M., Zorn H., Z. phys Chem., 169, 321 (1936).
198. Ichikawa J., J. Chem. Soc. Japan, 82, 1 (1961).
199. Фрейдлин Л. Х., Зиминова Н. И., Изв. АН СССР. ОХН, № 6, 659 (1950).
200. Emmet P. H., Catalysis, v. 3, New York, 1955, p. 417.
201. Зульфугаров З. Г., Исследование физико-химических свойств и оглеивающей способности глины месторождений АзССР и гумбринна, Изд. АН АзССР, Баку, 1957.
202. Зульфугаров З. Г., Труды Ин-та химии АН АзССР, в. 17, 1959, стр. 9.
203. Тихомиров В. И., Косыхин А. С., Изв. вузов. Нефть и газ, № 5, 63 (1959).
204. Верзал А. И., Маркевич С. В., сб. «Природные минеральные сорбенты», Изд. АН УССР, Киев, 1960, стр. 358.
205. Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1951, стр. 912.
206. Oelderik J. M., Waterman H. J., Chem. Eng. Sci., 11, № 1, 24 (1959).
207. Капацкий С. В., Бурылов В. А., сб. «Природные минеральные сорбенты», Изд. АН УССР, Киев, 1960, стр. 298.
208. Лыков М. В., Сушка распылением, Пищепромиздат, 1955.
209. Заманова А. П. и др., Труды Ин-та горючих ископаемых Министерства угольной промышленности СССР, т. 25, № 1, 1970, стр. 178.
210. Миначев Х. М., Кинетика и катализ, 11, № 2, 413 (1970).
211. Топчиева К. В., Романовский Б. В., сб. «Современные проблемы физической химии», т. 4, Изд. МГУ, 1970, стр. 407.
212. Мухленов И. П., Виленский А. Р., Авербух А. Я., Изв. вузов. Хим. и хим. технол., № 11, 1636 (1970).
213. Ермоленко Н. Ф., Малашевич Л. Н., Сараева М. Л., Изв. АН БССР, Сер. хим. наук, № 1, 95 (1970).
214. Миначев Х. М. и др., Кинетика и катализ, 13, № 5, 1101 (1972).
215. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исаков Я. И., Усп. хим., 35, № 12, 2151 (1966).
216. Пигузова Л. И., сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», Изд. «Наука», 1965, стр. 383.
217. Вгеск D. W., J. Chem. Educ., 41, № 12, 678 (1964).
218. Сотирова А. А. и др., Химия и индустрия, 44, № 3, 132 (1972).
219. Соколов В. А., Торочешников Н. С., Кельцев Н. В., Молекулярные сита и их применение, Изд. «Химия», 1964, стр. 13.
220. Романовский Б. В. и др., Кинетика и катализ, 11, № 6, 1525 (1970).
221. Мирский Я. В., Митрофанов М. Г., Дорогочинский А. З., Новые адсорбенты — молекулярные сита, Чечено-Ингушское изд., 1964, стр. 37.
222. Мирский Я. В., Митрофанов М. Г., Получение синтетических цеолитов — молекулярных сит. Труды ГрозНИИ, вып. 11, Госхимиздат, 1961.
223. Мирский Я. В., Митрофанов М. Г., ДАН СССР, 141, № 5, 1155 (1961).
224. Мирский Я. В. и др., сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», Изд. «Наука», 1965.
225. Мирский Я. В., Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, № 1, 114 (1966).
226. Haden W. L., Dzierzypowski F. J., пат. США 3433587, 1969.
227. Мирский Я. В. и др., Получение и свойства синтетических гранулированных цеолитов, не содержащих связующих веществ. Труды ГрозНИИ, вып. 23, Изд. «Химия», 1967.

228. Будовская Л. В., Мегедь Н. Ф., Мирский Я. В., Научно-техн. сборник № 2. Нефтепереработка и нефтехимия, изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1973, стр. 9.
229. Мирский Я. В., Бредихина Т. Н., Митрофанов М. Г., сб. «Синтетические цеолиты», Изд. АН СССР, 1962, стр. 18.
230. Пат. США 3013982, 1961.
231. Toshihiko K. a. oth., Bull. Chem. Soc. Japan, 45, № 2, 607 (1972).
232. Weisz P. V., Frilette V. J., J. Phys. Chem., 64, 381 (1960).
233. Исагулянц В. И., Иониты и их применение в каталитическом синтезе. Труды МИНХ и ГП им. Губкина, вып. 28, 1960, стр. 68.
234. Полянский А. Г., Усп. хим., 31, № 9, 1046 (1962).
235. Helferich F., Angew. Chem., № 9, 241 (1954).
236. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С., Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
237. Haskell V. C., Hommet L. P., J. Am. Chem. Soc., 71, 1284 (1949).
238. Griessbach R., Naumann G., Chem. Technik, 5, 187 (1953).
239. Lister B. A., Ind. Chem., 32, 257 (1956).
240. Martin S. L., Chem. a. Process Eng., 37, 116 (1956).
241. Хамрабаева Х. А., Хайбуллина Р. А., Рустамов Х. Р., Узб. хим. ж., № 2, 35 (1970).
242. Богатырев В. Л., Иониты в смешанном слое, Изд. «Химия», 1968.
243. Исагулянц В. И., Поредда З. ЖОХ, 32, 2382 (1962).
244. Пашков А. Б., Иткина М. И., Саманчук С. М., Тезисы докладов совещания по хроматографии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 22.
245. Краткая химическая энциклопедия, т. 2, Изд. «Советская энциклопедия», 1965, стр. 485.
246. Натта Дж., сб. «Химия и технология полимеров», № 7, 1960, стр. 8.
247. Гейлорд Н., Марк Г., Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, 1962.
248. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. А., Комплексные металл-органические катализаторы, Изд. «Химия», 1969.
249. Яблоков Ю. С., Лозовацкий В. М., сб. «Титан и его сплавы», т. VIII, Изд. АН СССР, 1962, стр. 135.
250. Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, Изд. «Химия», 1966.
251. Jones M., Canad. J. Chem., 38, 2303 (1960).



## ОБОРУДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

---

Все многообразие машин и аппаратов, используемых при производстве катализаторов, целесообразно классифицировать на 4 основные группы, объединенные или по признаку конструктивного сходства оборудования или по принципу производимых 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, осаждение, вызревание, смешение, репульпацию, пропитку, активацию 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 окислов, восстановлении металлов из окислов и т. д.

4. Машины для проведения механических процессов измельчения, отсева, смешения порошкообразных материалов, грануляции, таблетирования и др.

В соответствующих разделах приведено также описание оборудования, используемого при выполнении вспомогательных операций.

### РЕАКТОРЫ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Наряду с технологическими требованиями, индивидуальными для каждого процесса, рассматриваемая химическая аппаратура должна отвечать следующим механическим и конструктивным требованиям:

1. Механическая прочность и жесткость, исключающие разрушение аппаратов и их элементов. Наибольшие требования предъявляют к аппаратам, работающим при повышенных температуре и давлении и особенно с ядовитыми, горючими или взрывоопасными веществами.

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 действию повышенных температур. В производстве катализаторов срок службы основной аппаратуры обычно составляет 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. Для непрерывной работы обычно устанавливают батареи или каскады реакторов с последовательным перетоком реагентов. Если один из реагентов находится в газообразном состоянии, то его можно подавать через барботажное устройство под мешалку. Как правило, подавляющее большинство аппаратов, предназначенных для проведения указанных выше операций, представляет собой вертикальные цилиндрические сосуды, снабженные мешалками и устройствами для обеспечения необходимого теплообмена, загрузки, выгрузки, наблюдений за режимом работы.

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 важны следующие достоинства реакторов периодического действия:

1) простота загрузки реагентов и выгрузки полупродуктов, а также точность дозировки (весовой или объемной), позволяющая добиться высокой стабильности химического состава катализатора;

2) 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).

3) более высокая технологическая надежность при переходе от лабораторных исследований к организации промышленного выпуска, что способствует ускорению завершения научно-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 и конструирования подробно изложены в литературе [1—23].

Общий вид реактора со съемной крышкой представлен на рис. 67. На крышке аппарата имеется бобышка и установочная плита для сальникового уплотнения перемешивающих устройств и монтажа электропривода мешалки. Кроме этого предусмотрена установка нескольких штуцеров и двух смотровых окон (для подсветки и наблюдения). Штуцеры служат для подачи реагентов, технологического воздуха или пара, монтажа КИП и состоят из патрубка и фланца. Патрубок непосредственно приваривают к аппарату. В литых чугунных аппаратах штуцеры отливают заодно с крышкой или корпусом. Все фланцевые соединения нормализованы и их выбирают по каталогам или нормам заводов-изготовителей.

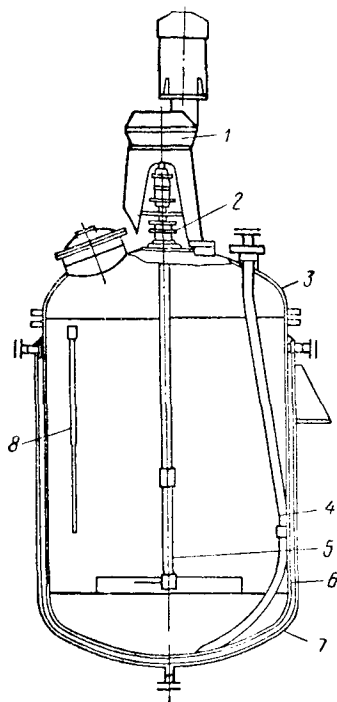


Рис. 67. Реактор периодического действия:

1—привод мешалки; 2—сальниковое уплотнение; 3—крышка; 4—труба передавливания; 5—мешалка; 6—обечайка; 7—паровая рубашка; 8—чехол термомпары.

Для удаления жидких продуктов или суспензий (а также шлама) в днище аппарата установлены специальные штуцеры (нижний спуск). Жидкие продукты можно удалять и через трубу передавливания, вставленную в аппарат через один из штуцеров в крышке. Для передавливания жидкости используют, как правило, воздух давлением до  $3 \text{ кгс/см}^2$  или пар. Для герметичности присоединения трубопроводов и других устройств к реакторам используют фланцы с плоскими привалочными поверхностями или в случае работы при повышенном давлении — кольцевое лабиринтное уплотнение. Герметичность фланцевого уплотнения достигается за счет деформации прокладки, помещенной между фланцами, при их затяжке.

Материал прокладок должен быть прочным и устойчивым к агрессивным средам и действию повышенных температур. Основные используемые материалы — резина, паронит, асбест, некоторые пластмассы (полихлорвинил, фторопласт). Резиновые прокладки используют для небольших давлений и температур  $< 70^\circ\text{C}$ .

Материал прокладок должен быть прочным и устойчивым к агрессивным средам и действию повышенных температур. Основные используемые материалы — резина, паронит, асбест, некоторые пластмассы (полихлорвинил, фторопласт). Резиновые прокладки используют для небольших давлений и температур  $< 70^\circ\text{C}$ .

Термостойкая резина, (например, ИРП-1225) выдерживает температуру до 200 °С. Паронит — композиция на основе асбеста, каучука и наполнителей. Используют его при  $t < 450$  °С и давлении до 80 кгс/см<sup>2</sup>. Паронит устойчив в азотной и серной разбавленных кислотах, а также в щелочных растворах. Полихлорвиниловый пластикат (смесь полихлорвиниловой смолы с пластификатором) стоек в большинстве кислот. Предельная температура эксплуатации составляет 60 °С. Прокладки из комбинации асбеста и фторопласта применяют при температуре до 400 °С в различных агрессивных средах. По конструкции различают плоские, шнуровые и фасонные прокладки.

**Устройства для теплообмена** служат для подвода тепла или отвода избыточного тепла осуществляемого процесса. Теплообменные элементы разделяют на внутренние и наружные. Наружные теплообменные элементы выполняют, как правило, в виде рубашек или змеевиковых каналов, примыкающих к наружной стенке корпуса аппарата. Реже в производстве катализаторов используют внутренние погружные змеевики. Применять такие змеевики в сосудах с вязкими жидкостями или при наличии осадка не рекомендуется. В корпусах некоторых чугунных аппаратов при их отливке предусматривают змеевиковые каналы для осуществления теплообмена.

Крепление рубашек обеспечивается или приваркой их к корпусу аппарата или разъемным соединением (реже). Съемные рубашки применяют при необходимости частой очистки ее внутренней поверхности или, если корпус аппарата выполнен из чугуна. Зазор между корпусом рубашки и стенкой реактора не должен превышать 30—60 мм. Для увеличения скорости жидкости в рубашке к корпусу реактора иногда приваривают направляющие ребра, располагаемые по спирали. Верхний сварной шов для присоединения рубашки к корпусу аппарата должен быть ниже соединения крышки на 80—150 мм.

В качестве хладагента чаще всего используют воду, а теплоносителем является самый доступный и дешевый — водяной пар. Коэффициент теплоотдачи пара  $\alpha$  (при его конденсации) к стенке реактора высок и составляет в среднем  $8000 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}}$ .

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
$P, \text{кгс/см}^2$ . . .	1,0	2,0	3,8	6,3	10,2	15,9	23,7	34,1	65,5

При использовании реакторов с гладкими паровыми рубашками допускается давление пара не выше 10 кгс/см<sup>2</sup>, т. е. температура теплоносителя достигает 180 °С. Пар в рубашку подают через верхние штуцеры, а конденсат отводят через нижние. Если необходимо использовать внутренний теплообмен, применяют петлевые

или спиральные змеевики, изготовляемые из труб диаметром  $d = 20-60$  мм. Шаг между витками принимают равным  $(2+3)d$ .

**Перемешивающие устройства** (мешалки) служат для получения однородных смесей в различных системах, а также для интенсификации процессов тепло- и массообмена. Перемешивание в производстве катализаторов применяют для получения однородных растворов и суспензий в реакторах-смесителях, интенсификации извлечения растворимых компонентов из измельченных твердых материалов в реакторах-экстракторах и выщелачивателях, растворения солей, гидроокисей и пр. в реакторах-растворителях, осаждения компонентов катализатора из раствора в реакторах-осадителях и кристаллизаторах. При перемешивании достигается однородность температуры и концентрации во всем объеме реактора.

Проточные реакторы непрерывного действия с мешалками обычно рассчитывают как реакторы смешения по формулам типа (II. 49—II. 54). Например, скорость выпадения осадка вычисляют по уравнению

$$u = G/\tau = kv \Delta C \quad (V. 1)$$

где  $G$  — количество выпадающего осадка за время  $\tau$  (можно исходить также из объема перерабатываемой смеси  $V_c$  за время  $\tau$ );  $k$  — константа скорости процесса;  $v$  — объем жидкой части суспензии;  $\Delta C$  — разность действительной и равновесной концентраций выпадающего в осадок вещества (пересыщенность раствора) при данной температуре.

При наличии в батарее нескольких (до четырех) последовательно соединенных реакторов расчет по уравнению (V. 1) проводят последовательно для каждого реактора. Определяемой величиной при расчетах реакторов является необходимое время пребывания реакционной смеси в реакторе  $\tau$  при заданных условиях. Расчет проводят обычно на заданную производительность  $G$ , отнесенную к единице объема ( $v = 1$ ). После определения  $\tau$  находят полезный объем реактора  $v_p$  по формуле

$$v_p = \xi V_{ж\tau} \quad (V. 2)$$

где  $\xi$  — коэффициент запаса;  $V_{ж}$  — расход жидкости, проходящей через реактор.

При исследованиях реакторов из уравнения (V. 1) вычисляют  $k$ . Для процесса кристаллизации  $k$  определяется скоростью реакции между компонентами раствора (скоростью зарождения кристаллов) и скоростью роста кристаллов, зависящей от температуры и степени перемешивания. От температуры и интенсивности перемешивания зависят, в частности, размеры выпадающих кристаллов и возможность их выделения из раствора фильтрованием или другими способами. В реакторах периодического действия концентрации реагентов изменяются во времени [см. уравнение (II. 42)], также как и в проточных аппаратах вытеснения по вы-

соте. Поэтому их рассчитывают по условиям модели идеального вытеснения, т. е. с использованием уравнений (II.35) — (II.41). Ввиду приближения концентрационной кривой к режиму идеального вытеснения (см. гл. II стр. 44 и рис. 16), определяют также общий объем ( $\sum v$ ) батареи однотипных реакторов, включающих пять и более смесителей одинакового размера. Например, скорость выпадения осадка выражают формулой, аналогичной (V.1):

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k \sum v \Delta C \quad (V.3)$$

Различают механическое, гидравлическое и пневматическое перемешивание. Механическое перемешивание является самым распространенным. По положению гребкового устройства различают *горизонтальные* и *вертикальные мешалки*. Последние имеют большее распространение. Рассматриваемые реакторы состоят из корпуса (описание которого было дано выше), ротора и приводного узла с сальниковыми уплотнениями. На стальном валу (ст. 5, сталь 50) ротора крепится ступица с лопастями, изготовленными из различных металлических и неметаллических материалов. Для герметизации реакторов с мешалками применяют сальниковые и торцевые уплотнения (табл. 9) [3].

Таблица 9

Характеристика материалов для набивки сальников

Материал	Пропитка	Рабочая среда	Предельные условия эксплуатации	
			давление, кгс/см <sup>2</sup>	температура, °C
Хлопчатобумажная ткань Асбест	Сало	Инертные газы	30	60
	Нет	Растворы щелочей	6	80
	Нет	Инертные газы, пары, растворы щелочей	6	400
	Графит	Концентрированные кислоты	6	150
	Сало, графит, поливинилхлорид	Водяной пар	25	300
		Окисляющие газы, минеральные кислоты	6	60
Прорезиненный шнур	Нет	Разбавленные растворы кислот и щелочей	16	60
		Растворы щелочей	6	60
		Вода, нейтральные растворы солей	40	60
Фторопластовый шнур «ФУМ»	Нет	Растворы кислот и щелочей	—	200

В рассматриваемых реакторах наибольшее применение нашли лопастные, рамные, якорные, пропеллерные и турбинные

мешалки [2]. Часто используют и устройства для пневматического и гидравлического смешения.

*Лопастные мешалки* — наиболее простые перемешивающие устройства, состоящие из двух или более лопастей горизонтально закрепленных на валу. Для улучшения осевого смешения лопасти устанавливают под углом  $30-45^\circ$ . Диаметр вращения лопастей  $d_m$  для двухлопастной мешалки принимают в пределах  $0,5-0,7 D_a$  (диаметр аппарата). Для четырехлопастной мешалки —  $d_m/D_a = 0,2-0,4$ . Отношение ширины лопасти  $b$  к диаметру вращения  $d_m$  равно  $0,1$ . Рациональная окружная скорость движения лопаток зависит от вязкости среды и находится в пределах  $1,5-5$  м/с. Оптимальное число оборотов ротора кроме того уменьшается с увеличением диаметра реактора (а значит и диаметра мешалки). Для большинства практических случаев оптимальное число оборотов принимают  $15-90$  в 1 минуту.

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  $30$  П. 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  $< 0,5$  П.

*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. Угловая скорость вращения — от  $20$  до  $90$  об/мин. Вязкость среды может достигать  $400$  П.

*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  $100$  П, а при использовании аппаратов с емкостью  $< 1$  м<sup>3</sup> до  $400$  П. 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 40 П. Основной элемент таких мешалок — пропеллер с  $d_m = 0,25—0,35D_a$ . Окружная скорость вращения достигает 10—20 м/с при угловой скорости 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 днищем.

*Турбинные мешалки* работают по принципу рабочего колеса центробежного насоса. Различают мешалки с открытыми (рис. 68, а) и закрытыми (рис. 68, б) турбинными колесами, представляющими собой систему радиально расположенных лопастей, которые создают циркуляцию жидкости в реакторе в большей степени, 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 250 П. Турбинные мешалки открытого типа (рис. 68а) кроме того позволяют работать с системами, содержащими до 60% твердых частиц с размерами до 1,5 мм. Допускаемая вязкость составляет 400 П, а скорость вращения рабочего колеса 500—700 об/мин. В отдельных конструкциях угловая скорость 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.

Различные конструкции мешалок оценивают по интенсивности действия и эффективности их применения при осуществлении конкретных технологических процессов, проводимых в рассматриваемых реакторах. При использовании различных конструкций мешалок для выявления эффективности сравнивают энергетические затраты, необходимые для достижения требуемого технологического результата.

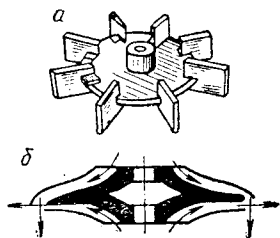


Рис. 68. Турбинные мешалки открытого (а) и закрытого типа двустороннего действия (б).



Интенсивность действия определяют временем работы аппарата, необходимым для достижения технологического результата. При одинаковых конструкциях мешалок интенсивность действия зависит от скорости вращения перемешивающего устройства и соотношений геометрических размеров. Интенсифицировать процесс можно или за счет увеличения числа оборотов или уменьшения отношения диаметра корпуса к диаметру вращения лопастей мешалки. При этом темп увеличения мощности, затрачиваемой на ее вращение, как правило, опережает повышение интенсивности и тогда изменение эффективности работы мешалки при увеличении частоты вращения может быть экстремальным. В табл. 10 представлены ориентировочные данные [2] относительной эффективности и интенсивности различных конструкций мешалок. Эти результаты получены при перемешивании маловязких жидкостей; за основу сравнения взята пропеллерная мешалка. Представленные данные соответствуют средним частотам вращения, рекомендуемым для различных мешалок нормальными машиностроения (МН 5854—66 и МН 5874—66).

Таблица 10

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 емкости реакторов (в м<sup>3</sup>): 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 и мешалки реакторов нормализованы [2].

Рекомендуемую частоту вращения  $n_0$  (в 1/с) при известных геометрических параметрах мешалки для процессов суспендирования и подобных ему определяют по уравнению [2]

$$n_0 = m \frac{(\rho_{тв} - \rho_{ж})^{0,5} d_3^{0,5} D_a^a}{\rho_{сусп} d_m^b} \quad (V. 4)$$

где  $m$ ,  $a$ ,  $b$  — эмпирические коэффициенты;  $\rho_{\text{тв}}$ ,  $\rho_{\text{ж}}$ ,  $\rho_{\text{сусп}}$  — плотности твердой, жидкой фазы и суспензии, соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $d_3$  — диаметр частиц суспензии, м.

Для лопастных мешалок с вертикальными лопастями  $a = 0$ ,  $b = 1$ ,  $m = 46,4$ . Для турбинных, пропеллерных и лопастных с наклонными лопастями  $a = 1$ ,  $b = 2$ , а соответствующие значения  $m$  равны 14,7, 20,6 и 27,5.

Уравнение (V.4) проверено для значений критериев Рейнольдса (Re) и Архимеда (Ar):  $Re_{\text{ц}} = 5 \cdot 10^2 \div 1,3 \cdot 10^5$ , где  $Re_{\text{ц}} = \frac{\rho_{\text{сусп}} n d_{\text{м}}^2}{\mu}$ ;  $Ar = 2,4 \cdot 10^4 \div 4,1 \cdot 10^{11}$ , где  $Ar = \frac{g d_3^3 (\rho_{\text{тв}} - \rho_{\text{ж}}) \rho_{\text{ж}}}{\mu^2}$  и  $d_3/d = 2,33 \cdot 10^{-4} \div 1,2 \cdot 10^{-2}$ , причем  $\mu$  — динамический коэффициент вязкости;  $g = 9,8$  м/с<sup>2</sup>.

Технологический расчет рассматриваемых реакторов периодического действия во многих случаях сводится к определению объема каждого реактора и числа их для проведения той или иной операции. Время  $\tau$ , необходимое для прохождения процессов, определяют из уравнений типа (II.32), (II.35), (V.1), (V.3) [1, 5, 15—23].

Объем каждого реактора рассчитывают по уравнению:

$$v_a = \frac{V_c (1 + Z) \tau}{24n\varphi} \quad (\text{V.5})$$

где  $V_c$  — заданная суточная объемная производительность по перерабатываемой смеси;  $Z$  — коэффициент производительности реактора, равный 0,1—0,2;  $\varphi$  — коэффициент заполнения аппарата, равный 0,75—0,9.

Рассчитав  $v_a$ , выбирают по каталогу размеры реактора. В работах [6, 12, 13] геометрические размеры аппаратов предложено определять по их полезной емкости

$$v_{\text{об}} = Gb\tau \quad (\text{V.6})$$

где  $v_{\text{об}}$  — полезная емкость системы аппаратов, м<sup>3</sup>;  $G$  — заданная производительность системы по готовому продукту, получаемому в данной операции, м<sup>3</sup>/ч или кг/ч;  $b$  — объемный коэффициент, м<sup>3</sup> реакционной массы на 1 м<sup>3</sup> (кг) готового продукта.

Количество аппаратов  $n$  определяют из соотношения

$$n = \frac{v_{\text{об}}}{v} = \frac{v_{\text{об}}}{v_a \varphi} \quad (\text{V.7})$$

где  $v$  — полезный объем одного аппарата.

При замене периодических процессов непрерывным проведением их в каскаде реакторов (например, при выщелачивании, растворении и пр.) для расчетов используют уравнения типа (V.1)

и (V.3), а также различные графические зависимости [11], построенные в соответствии с уравнением.

$$nv = \frac{G\tau}{\ln \left[ 1 - \left( \frac{\alpha}{100} \right)^{1/n} \right]} \quad (\text{V. 8})$$

где  $\alpha$  — допустимая доля вывода из каскада непрореагировавших (необработанных) частиц.

Мощность, затрачиваемую на перемешивание, определяют по уравнению

$$N_{\text{п}} = K_N \rho_{\text{сусп}} n^3 d_{\text{м}}^5 \quad (\text{V. 9})$$

где  $K_N$  — критерий мощности;  $\rho_{\text{сусп}}$  — плотность суспензии, кг/м<sup>3</sup>;  $n$  — число оборотов мешалки, 1/с.

Критерий мощности  $K_N$  определяют по графическим корреляциям  $K_N = f(\text{Re}_{\text{п}})$  для различных конструкций мешалок [2]. Мощность двигателя обычно на 30—40% выше, чем  $N_{\text{п}}$ .

*Устройство для пневматического перемешивания* может служить также для распределения газа-реагента. Оно в простейшем случае состоит из трубки, проходящей через крышку реактора и опущенной открытым концом до днища. При подаче в трубку воздуха, пара или другого перемешивающего агента происходит перемешивание за счет 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 количеством мелких отверстий. Опытами установлено, что для достаточно интенсивного перемешивания необходим расход перемешивающего агента  $q = 0,014—0,017$  м<sup>3</sup>/с на 1 м<sup>2</sup> поперечного сечения реактора. Расчет коллектора сводится или к определению суммарного свободного сечения, занимаемого отверстиями при заданном отношении  $\beta = p_{\text{ж}}/p_{\text{г}}$  ( $p_{\text{ж}}$  — 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.

Если  $p_{\text{ж}}/p_{\text{г}}$  больше критического отношения давлений  $\beta_{\text{кр}}$  [24, 25] (т. е.  $1 > \beta > \beta_{\text{кр}}$ ), то геометрические параметры коллектора можно определить из соотношения

$$zd_0 = \frac{qD_a^2}{B\varphi \sqrt{\frac{p_{\text{г}}}{\rho_{\text{г}}} (\beta^a - \beta^b)}} \quad (\text{V. 10})$$

где  $z$  — число отверстий в коллекторе;  $d_0$  — диаметр отверстия, м;  $\varphi$  — коэффициент расхода (для круглых отверстий он равен 0,65);  $B$ ,  $a$ ,  $b$  — коэффициенты.

Коэффициенты  $B$ ,  $a$ ,  $b$  для разных сред имеют следующие значения:

	$B$	$a$	$b$
Воздух . . . . .	8,3	1,43	1,715
Перегретый водяной пар . . . . .	9,22	1,54	1,77
Насыщенный пар . . . . .	12,85	1,76	1,88

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.

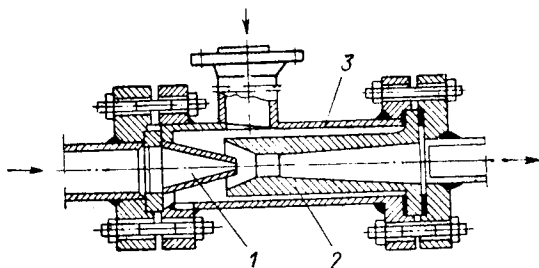


Рис. 69. Инжекторный смеситель:  
1 — сопло; 2 — диффузор; 3 — камера.

Инжекторный смеситель (рис. 69) можно использовать для непрерывного смешения при приготовлении двухкомпонентного пропиточного раствора, для смешения компонентов перед формовкой алюмосиликатных катализаторов и т. д. При прохождении через сопло 1 один компонент создает пониженное давление, способствующее подсосыванию в смесительную камеру 3 другого раствора и интенсивно перемешивается с ним. Смесь поступает в диффузор 2 и далее ее подают на последующую обработку. Различные методы расчета инжекторных смесителей рассмотрены в работах [26—28]. Диафрагмовый смеситель (рис. 70) состоит из корпуса-трубы 1, в которой на определенном расстоянии размещают несколько диафрагм 3 (дисков с отверстиями). Перемешивание происходит за счет 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  $5 \cdot 10^3$ — $10^4$  н/м<sup>2</sup> на каждую диафрагму.

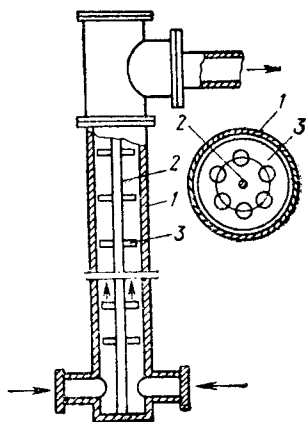


Рис. 70. Диафрагмовый смеситель:

1 — корпус; 2 — шток для крепления диафрагмы; 3 — диафрагма.

Мощность  $N$  (в кВт), необходимую для смешения, рассчитывают по формуле

$$N = \frac{v_{ж} \Delta P}{1000\eta} \quad (V.11)$$

где  $v_{ж}$  — расход смеси, м<sup>3</sup>/с;  $\Delta P$  — потеря напора в смесителе, н/м<sup>2</sup>;  $\eta$  — к. п. д. насосного агрегата.

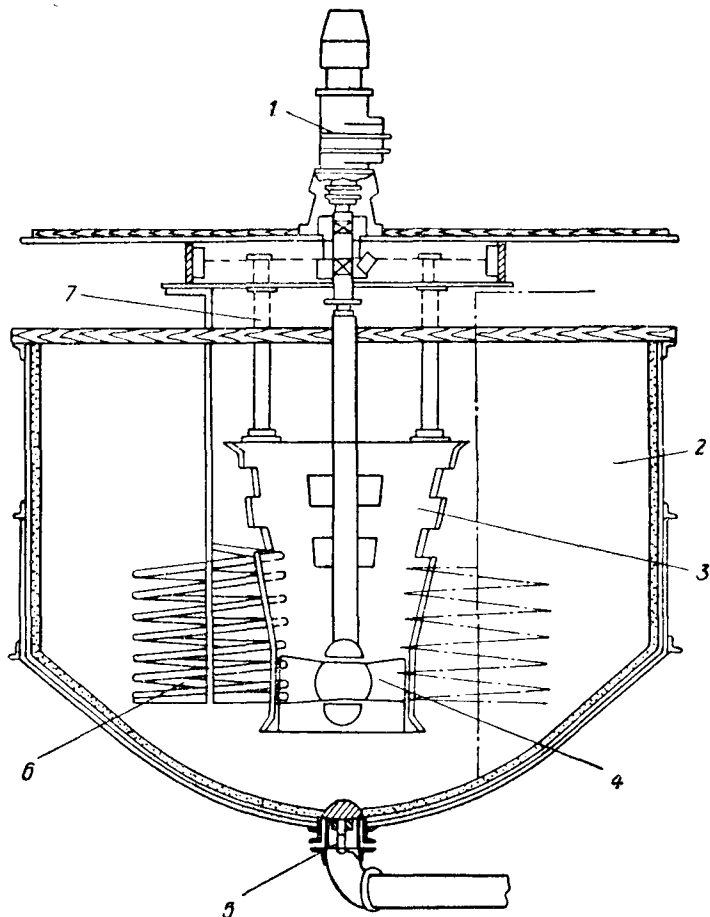


Рис. 71. Механический agitator:

1—электропривод; 2—корпус; 3—диффузор; 4—пропеллерная мешалка;  
5—запорный клапан; 6—теплообменные элементы; 7—штанги.

*Аgitаторы* (смесители большой мощности) применяют на крупных катализаторных предприятиях для растворения, выщелачивания и осаждения. От рассмотренных выше унифицированных аппаратов агитаторы отличаются лишь конструктивным исполнением отдельных элементов. Различают *механические* и *пневматические* агитаторы.

Механический агитатор емкостью 100 м<sup>3</sup> (рис. 71) — стальной цилиндр 2, футерованный кислотоупорным материалом. Конический диффузор 3 изготовлен из углеродистой стали, его поверхность гуммирована. Диффузор предназначен для создания направленного движения перемешиваемого раствора. При помощи четырех штанг 7 его крепят по центру корпуса к несущим поверхностям. Для подвода или отвода тепла из зоны реакции внутри аппарата установлены спиральные теплообменные элементы 6, конструкция установки и крепления которых позволяют быстро осуществить замену в случае их износа или повреждения. При эксплуатации такого реактора, используемого, например, для выщелачивания, наиболее быстро изнашиваются лопасти мешалки и диффузор. Срок их службы 5—6 мес. Лопасти восстанавливают наплавкой специальными электродами. Диффузор, как правило, сменяют на новый. Срок службы футеровки в зоне расположения выпускного клапана также не превышает 6 мес.

Реактор-агитатор с пневматическим эрлифтным смещением (рис. 72) состоит из корпуса 2 и пневматической мешалки 3, выполненной в виде эрлифта. Высота корпуса составляет 4—6 м, диаметр — до 3 м. Центральная труба, диаметром 300—400 мм, при подводе к ней сжатого воздуха или перегретого пара выполняет функции насоса, обеспечивающего интенсивную циркуляцию растворов или суспензий. При осаждении или выщелачивании для подвода необходимого количества тепла используют острый пар, подаваемый совместно с воздухом к соплу 4 реактора.

Автоматизация контроля и регулирования параметров работы реакторов периодического действия, которыми оборудованы многие производства, является необходимым условием повышения производительности каталитических установок. Задача автоматического управления и регулирования является в настоящее время разрешимой для большинства производств, оборудованных любыми реак-

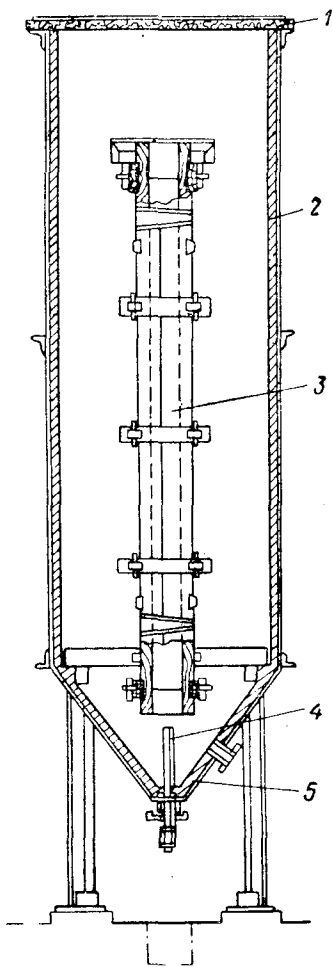


Рис. 72. Пневматический реактор-агитатор.

1 — крышка; 2 — корпус; 3 — труба эрлифта; 4 — сопло; 5 — футеровка.

торами. Однако на многих катализаторных предприятиях с невысокой мощностью, автоматизация ограничена контролем важнейших параметров на всех стадиях производства и регулированием лишь основных операций.

На рис. 73 показана принципиальная схема регулирования состава, расхода, уровня пропиточного раствора, а также температуры пропитки в реакторе полупериодического действия.

Регулирование температуры осуществляют, применяя в качестве датчика термопару 14. Она установлена в слое пропитываемого носителя и дает импульс в электронный потенциометр с изотропным регулирующим устройством 13. Этот прибор управляет клапаном 12 на линии подачи пара в нагревательные элементы реактора. Таким образом и поддерживается заданная температура.

Пропиточный раствор заданного состава получают смешением потоков *A* и *B* в смесителе 5. Состав смеси контролирует анализирующий прибор 6, измеряющий отклонение физических свойств смеси (например, электропроводность, плотность, рН и т. д.) от заданного значения и посылающий импульс в блок регулирования 3. В этот же блок поступает импульс от расходомера 2. Блок регулирования 3 управляет клапаном 4 на линии потока *B*, устанавливая его таким образом, чтобы состав смеси находился на заданном уровне. Одновременно, воздействуя на клапан 1, он поддерживает постоянным расход на линии потока *A*.

Постоянства подачи полученного пропиточного раствора в реактор 11 достигают путем сброса излишнего раствора в буферную емкость 8. При этом клапаном 7 управляет регулятор постоянства подачи 9, получающий импульс от ротаметра 10. Раствор из емкости 8 используют в начальный период заливки реактора. Для регулирования уровня пропиточного раствора в реакторе используют дифференциальный манометр 16, импульс от которого поступает во вторичный прибор 17 (регулятор уровня), управляющий клапаном 18 на линии отвода отработанного пропиточного раствора. Пневматическое перемешивание массы осуществляют воздухом с помощью коллектора 19. Давление воздуха на входе в коллектор, обеспечивающее требуемый для перемешивания расход, поддерживает регулятор 20, получающий импульс от манометра 21 и воздействующий на клапан 22 подачи воздуха.

Система автоматического контроля регулирования и управления, устройство приборов, рекомендации по их настройке и другие вопросы подробно рассмотрены в работах [29—33].

В процессе эксплуатации корпуса реакционных аппаратов и их внутренние устройства изнашиваются в результате коррозионного, эрозионного и термического воздействия среды. Скорость износа зависит прежде всего от физико-химических свойств среды и состояния антикоррозийного покрытия поверхности. Поэтому особое внимание при ремонтах следует уделять тщательной проверке защитных антикоррозийных покрытий. Участки с нарушен-

ным покрытием восстанавливаются после соответствующей зачистки. Наибольшему износу, как правило, подвержены горловины штуцеров и люков. Часть изношенных штуцеров и люков вырезают и заменяют новыми. При каждом ремонте реакторов, рабо-

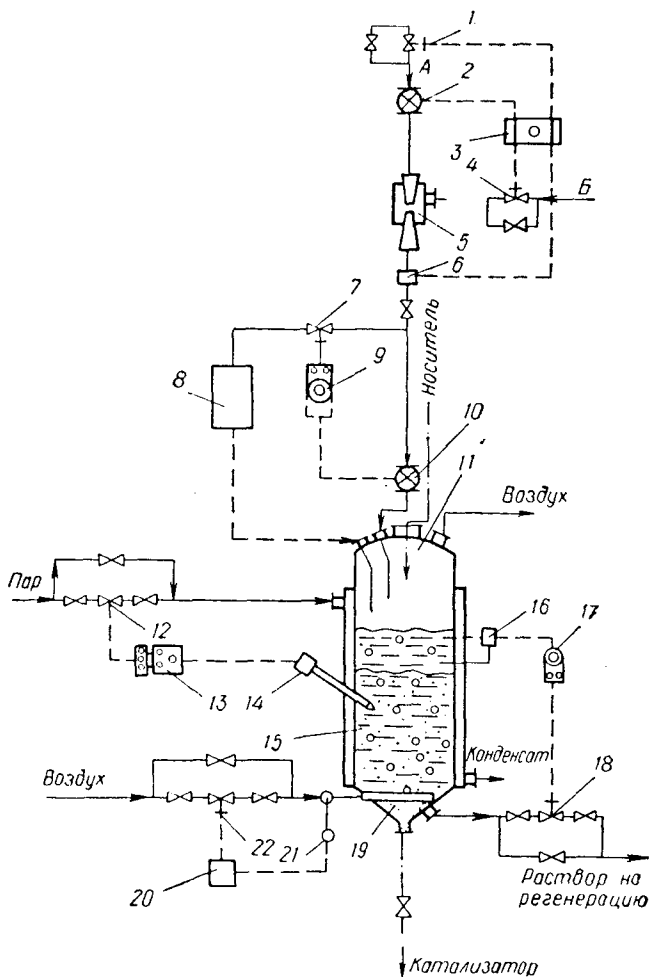


Рис. 73. Схема автоматизации пропиточного реактора с воздушным (пневматическим) перемешиванием:

1, 4—клапаны потоков А и Б; 2—расходомер; 3—блок регулирования; 5—смеситель; 6—анализирующий прибор; 7, 18, 22—автоматические клапаны; 8—буферная емкость; 9—регулятор подачи смеси; 10—ротаметр; 11—реактор; 12—клапан подачи пара; 13—электронный потенциометр с регулирующим устройством; 14—термопара; 15—носитель в пропиточном растворе; 16—дифференциальный манометр; 17—регулятор уровня; 19—коллектор; 20—регулятор давления; 21—манометр.

тающих под давлением, измеряют фактическую толщину стенки и сравнивают ее с минимально допустимой.



У коллекторов для пневматического или гидравлического перемешивания изнашиваются прежде всего выходные отверстия. Для восстановления проектного диаметра отверстий старые отверстия заваривают и рядом высверливают новые.

В инжекторных смесителях значительному коррозионному и эрозионному износу подвержены сопла, несмотря на то, что их изготавливают из износостойких материалов. После ремонта или замены сопел особое внимание следует уделять проверке соосности сопла и диффузора.

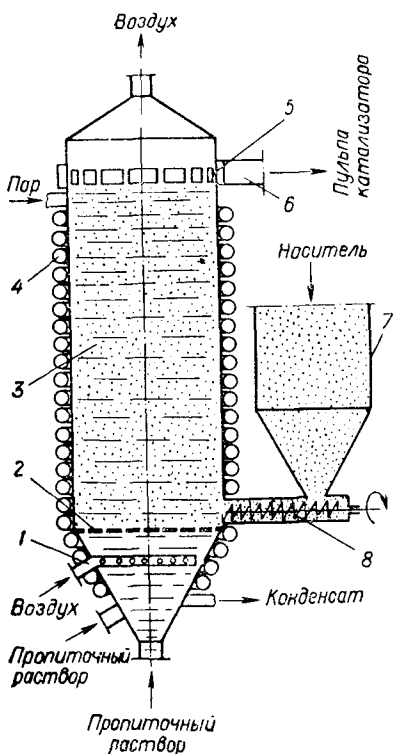


Рис. 74. Пропиточный реактор непрерывного действия:

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.

периферийные отверстия 5 в корпусе реактора. Пропиточный раствор непрерывно циркулирует в системе, причем по мере обеднения активными компонентами проводят его корректировку. 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

## Пропиточные аппараты и машины

Кроме унифицированных реакторов, изготавливаемых машиностроительными заводами по нормам, для пропитки носителя применяют как нестандартные пропиточные реакторы, так и машины периодического, полунепрерывного и непрерывного действия.

Пропиточный реактор непрерывного действия показан на рис. 74.

Основную часть пропиточного раствора подают через штуцер 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. Слив пропиточного раствора происходит через

сливается через отверстие 5 в желоб 6, и далее суспензия поступает на разделение.

Такая конструкция реактора позволяет избежать трудоемких и длительных операций загрузки и выгрузки носителя, поддерживать постоянную концентрацию пропиточного раствора, 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.

**В сушильно-пропиточном аппарате** (рис. 75) предусмотрена возможность последовательного проведения ряда операций. Он используется в производстве цинк-ацетатного катализатора.

Носитель—активированный уголь—подают в реактор через пневмотранспортную трубу 1. При диаметре реактора ~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 оживающего агента используют воздух, нагретый до 120 °С. Интенсивное перемешивание носителя обеспечивает равномерную пропитку при высокой интенсивности проведения процесса. Запыленную паро-воздушную смесь выводят. Реактор обогревают паром, подаваемым в наварные спиральные элементы 2. После пропитки в этом же реакторе катализатор вызревает; при этом для исключения его подсушивания воздух, подаваемый для псевдооживления, смешивают с определенным количеством влажного водяного пара. Сушат катализатор горячим воздухом при температуре взвешенного слоя 70—110 °С. Перед выгрузкой пропитанный носитель охлаждают сухим холодным воздухом, а затем выгружают через штуцер 5 при псевдооживленном состоянии катализатора.

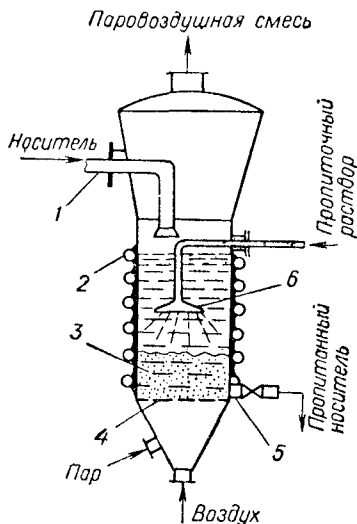


Рис. 75. Сушильно-пропиточный реактор:

1—пневмотранспортная труба для загрузки носителя; 2—спиральные нагревательные элементы; 3—псевдооживленный слой носителя; 4—распределительная решетка; 5—штуцер для выгрузки пропитанного носителя; 6—разбрызгивающее устройство.

**Конвейерные пропиточные машины** перспективны для широкого применения в крупнотоннажных производствах (рис. 76).

Носитель с помощью загрузочного устройства 4 дозатора загружают в корзины 1, установленные на осях между роlikо-пластинчатыми цепями 5. Цепи движутся с помощью приводного механизма 6 и профилей 3, изменяющих направление перемещения роликoв цепи и соединенных с ними корзин. При своем движении корзины последовательно опускаются в ванны с пропиточными растворами, при этом продолжительность пропитки

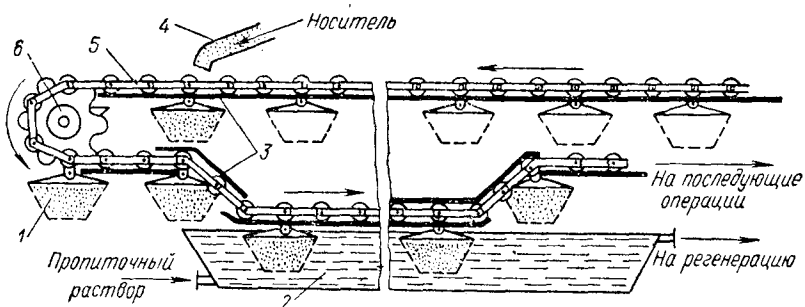


Рис. 76. Схема работы пропиточной машины.

1 — корзины с носителем; 2 — ванна; 3 — направляющие профили; 4 — загрузочная воронка; 5 — цепь роlikо-пластинчатая; 6 — приводной механизм.

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 [34, 35]. Подобные машины применяют в производстве никелевых катализаторов на активированном угле или окиси алюминия. Разработан процесс получения и ванадиевых катализаторов на алюмосиликатном носителе [36].

### 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 каталитических производствах большой мощности находят применение выпарные установки непрерывного действия. Конструкции таких аппаратов

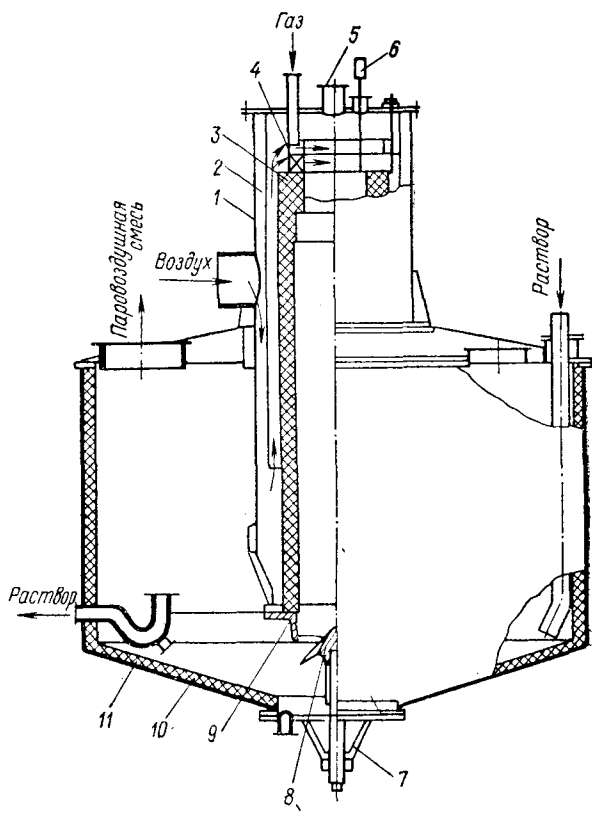


Рис. 77. Выпарной аппарат с горелкой погружного горения:

1—корпус воздушной рубашки; 2—воздуходелительный стакан; 3—шамотная футеровка; 4—смесительная камера; 5—смотровое стекло; 6—запальник; 7—регулятор положения газораспределительного конуса; 8—газораспределительный конус; 9—насадка; 10—кислотоупорная футеровка; 11—корпус.

весьма разнообразны. Их выбор обусловлен специфическими свойствами выпариваемых растворов: скорость коррозии металлов в условиях повышенных температур, форма, размеры кристаллов, выпадающих на греющей поверхности, степень их адгезии, склонность растворов к пенообразованию и т. п.

Схемы аппаратов, коммуникаций и автоматизации рассмотрены в работах [1, 37, 38].

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 тепло 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. Обогрев теплообменников проводят конденсатом свежего и вторичного пара, образующегося в выпарных аппаратах.

**Аппараты погружного горения** могут найти применение для концентрирования растворов в производстве катализаторов. Основное достоинство их заключается в отсутствии 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 паро-газовую смесь подают в конденсаторы скрубберного типа. Аппараты погружного горения позволяют получать наиболее концентрированные растворы при более низком расходе тепла и топлива, чем в аппаратах других конструкций. На рис. 77 показана схема выпарного аппарата с погружным горением производительностью до 2500 кг/ч по выпаренной влаге [6, 39]. Расход топлива составляет 0,07 кг/кг влаги.

## 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 суспензию для отделения большей части жидкой фазы сгущают, 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, окислов 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 периодически и непрерывно действующие отстойники. При периодическом процессе используют обычные сборники с коническим днищем и перемешивающим устройством. После отделения 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. Отличительной особенностью отстойников непрерывного действия является наличие специального гребкового устройства, 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 [40, 41]. Осветленную суспензию отводят через кольцевой желоб. Сгущенный продукт перемещается с помощью гребков к разгрузочному патрубку, размещенному в центре днища. Уклон днища не превышает 10°.

*Эксплуатация и обслуживание.* Перед пуском отстойника необходимо проверить симметричность подвески центрального вала, правильность монтажа и подключения электрооборудования, наличие смазки и масла в редукторе. Отстойники непрерывного действия должны быть обеспечены равномерной подачей исходной суспензии и бесперебойным отводом сгущенного продукта. Для этого устанавливают диафрагмовые насосы с регулируемой объемной производительностью или автоматически работающими клапанами, разгружающими шлам при достижении заданной плотности.

Расчет отстойника ввиду сложного характера движения жидкости носит, как правило, приближенный характер [40, 42]. Площадь отстойника  $S_{отст}$  подбирают так, чтобы средняя скорость движения вверх осветленной жидкости была бы заведомо ниже средней скорости осаждения частиц твердой фазы, определяемой экспериментально при опытах с суспензиями различной концентрации.

Расчет можно проводить по формуле

$$S_{отст} = k \frac{V_{ж}}{\omega_0} = k \frac{V_{сусп}}{\rho_{сусп} \omega_0} \left(1 - \frac{C_1}{C_2}\right) \quad (V. 12)$$

где  $V_{ж}$ ,  $V_{сусп}$  — расход осветленной жидкости и суспензии, соответственно;  $k$  — коэффициент, учитывающий необходимость превышения скорости осаждения частиц над скоростью подъема жидкости и возможность неравномерного распределения потока по сечению отстойника ( $k = 1,7-2,1$ );  $C_1$ ,  $C_2$  — содержание твердой фазы в исходной суспензии и сгущенном продукте;  $\rho_{сусп}$  — плотность суспензии (среды);  $\omega_0$  — скорость осаждения твердых частиц.

Скорость осаждения рассчитывают по уравнению

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{g d_3 (\rho_{тв} - \rho_{ж})}{\xi \rho_{ж}}} \quad (V. 13)$$

где  $d_3$  — диаметр частиц;  $\rho_{тв}$ ,  $\rho_{ж}$  — плотность частиц и жидкой фазы, соответственно;  $\xi$  — коэффициент сопротивления, зависящий от режима осаждения.

Для ламинарного режима ( $Re < 0,2$ )

$$\xi = \frac{24}{Re} \quad (V. 14)$$

Для турбулентного режима ( $0,2 < Re < 500$ )

$$\xi = \frac{18,5}{Re^{0,6}} \quad (V. 15)$$

Для автомодельного режима ( $Re > 500$ )

$$\xi = 0,44 \quad (V. 16)$$

Здесь  $Re = \frac{\omega_0 d_3 \rho_{ж}}{\mu_{ж}}$ .

### 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 широкие возможности применения гидроциклонов.

Суспензию подают в гидроциклон по питающему патрубку 1, расположенному по касательной к корпусу 3 (рис. 78). Движение суспензии в гидроциклоне характеризуется не только основным тангенциальным, но и радиальными, вертикальными и циркуляционными потоками [11, 43, 44]. Осветленную жидкость, которая

может содержать и мелкие (обычно  $< 5$  мкм) частицы, выгружают через верхний сливной патрубок 2. Через нижнюю разгрузочную насадку 4 выводят сгущенную суспензию. Коническая часть гидроциклона выполнена с конусностью  $15-20^\circ$ .

Одной из важнейших характеристик работы гидроциклона является максимальный размер зерен, уходящих в верхний слив (диаметр граничного зерна). Крупность зерен, отделяемых в гидроциклоне, зависит от соотношений геометрических размеров гидроциклона [4, 43—46].

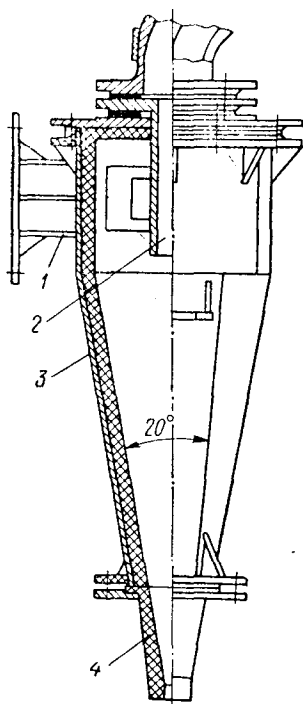


Рис. 78. Гидроциклон:  
1 — питающий патрубок; 2 — сливной патрубок; 3 — корпус; 4 — разгрузочная насадка.

Снижение диаметра граничного зерна может быть достигнуто:

1) уменьшением диаметра гидроциклона при сохранении оптимальных соотношений между диаметрами патрубков;

2) увеличением высоты конусной части гидроциклона при прочих неизменных размерах;

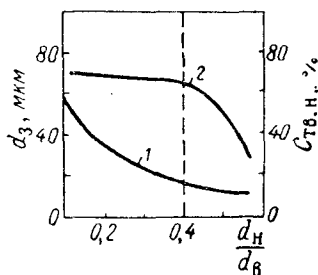


Рис. 79. Зависимость диаметра граничного зерна ( $d_3$ ) (кривая 1) и содержания твердой фазы в нижнем сливе ( $C_{тв. ф.}$ ) (кривая 2) от соотношения между диаметрами нижнего ( $d_н$ ) и верхнего ( $d_в$ ) сливных патрубков.

3) уменьшением концентрации твердой фазы в суспензии;  
4) увеличением давления суспензии на входе в гидроциклон;  
5) уменьшением отношения диаметров верхнего сливного патрубка  $d_в$  и разгрузочной насадки  $d_н$ .

Следует отметить, что с увеличением отношения  $d_н/d_в$  происходит разжижение сгущенной части суспензии. Характерная зависимость диаметра граничного зерна и содержания твердой фазы в нижнем сливе от соотношения  $d_н/d_в$  показана на рис. 79 [11].



Ориентировочные данные для выбора гидроциклонов при оптимальных соотношениях основных размеров представлены в табл. 11.

Таблица 11

Ориентировочные данные для выбора гидроциклона

гидроциклона $D$	Диаметр, мм		Средняя производи- тельность, м <sup>3</sup> /ч	Величина граничного зерна, мкм
	верхнего сливного патрубка $d_{\text{в}}$	питающего патрубка $d_{\text{п}}$		
15	5—8	—	0,15—0,3	10—25
25	8—12	—	0,45—0,9	15—40
50	10—25	25	1,8—3,6	20—50
75	15—40	25—50	3,6—7,5	22—60
125	25—50	25—50	7,5—15	26—80
130	30—60	25—50	12—17,5	28—95
250	50—100	50—100	27—50	37—35

Из-за сложности гидродинамической обстановки в гидроциклоне расчетные формулы для количественной оценки носят ориентировочный характер. Производительность гидроциклона (в м<sup>3</sup>/с) можно оценить по уравнению

$$V = 34 \frac{d_{\text{п}}^2 d_{\text{в}}}{D} \sqrt{\frac{P}{\rho_{\text{сусп}}}} \quad (\text{V. 17})$$

где  $P$  — давление суспензии на входе в аппарат, н/м<sup>2</sup>.

Для ориентировочного расчета эквивалентного диаметра граничного зерна  $d_{\text{э}}$  используют уравнение

$$d_{\text{э}} = \frac{2592 \cdot d_{\text{п}}^2}{\sqrt{Vh} (\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{Ж}})} \cdot \left(\frac{d_{\text{в}}}{D}\right)^{0,64} \quad (\text{V. 18})$$

где  $h$  — высота гидроциклона, м;  $\rho_{\text{ТВ}}$ ,  $\rho_{\text{Ж}}$  — плотности твердой и жидкой фаз суспензии, соответственно, кг/м<sup>3</sup>.

Расход энергии при работе гидроциклонов составляет от 400 Дж/м<sup>3</sup> суспензии для крупных циклонов до 2000 Дж/м<sup>3</sup> для мелких аппаратов, работающих под большим давлением.

При эксплуатации гидроциклонов интенсивно изнашивается их защитная футеровка. Чугунная футеровка служит 1—4 мес, хромоникелевая до 8 месяцев и футеровка с диабазовым или резиновым покрытием — до 2 лет.

### Фильтры

Разделение суспензии с применением фильтров является неотъемлемой операцией многих катализаторных производств. Различные конструкции фильтров (табл. 12) применяют для отделения из суспензий основной части влаги перед формовкой или сушкой

## Основные конструкции фильтров для каталитических производств

Фильтр	Тип фильтра	Конструкционные признаки		Примечание
		способ создания движущей силы	направление движущей силы к гравитационному полю	
Барабанный вакуумный	Б	Разрежение	Противоположно	С непрерывной механизированной выгрузкой осадка
Барабанный вакуумный с намывным слоем	БН	»	То же	То же
Ленточный вакуумный	Л	»	Совпадает	»
Барабанный с внутренней фильтрующей поверхностью	В	»	»	»
Тарельчатый	Т	»	»	»
Карусельный	К	»	»	С пульсирующей механизированной выгрузкой осадка
Нутч-фильтр	Е	»	»	С периодической выгрузкой осадка гидросмывом
Друк-фильтр	ЕД	»	»	То же
Фильтр-пресс автоматизированный с горизонтальными плитами	ФГА (ФПАКМ)	»	»	С пульсирующей выгрузкой осадка
Фильтр-пресс рамный	Ф	Избыточное давление	Перпендикулярно	С периодической ручной выгрузкой осадка
Дисковый под давлением	ДД	То же	То же	С непрерывной механизированной выгрузкой осадка
Дисковый сгуститель	ДДС	»	»	То же
Патронный	П	»	»	С периодической выгрузкой или гидросмывом осадка
Акустический	АФ	»	»	То же
Листовой вертикальный	ЛВ	»	»	»
Листовой горизонтальный	ЛГ	»	»	»

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.* Аппаратурное оформление фильтрования сводится к выбору фильтров, имеющих достаточно высокую производительность и позволяющих получать продукты разделения с заданным влагосодержанием и степенью отмывки осадка, чистотой фильтрата. Выбор типа фильтровального оборудования 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, вязкость ее, удельное сопротивление, сжимаемость, 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/дм<sup>3</sup> 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 снятие осадка с фильтрующей поверхности для каждой конструкции фильтра возможно лишь при достижении определенной минимально допустимой толщины [6].

Для различных конструкций наименьшая толщина слоя на фильтрах колеблется от 3 до 20 мм. Например, минимально допустимая толщина осадка для ленточных и патронных фильтров при удалении его гидросмывом составляет 3—5 мм, в то время как для тарельчатых фильтров — 16—20 мм. С этой точки зрения для работы с разбавленными суспензиями нерационально применять барабанные или ленточные фильтры с механическим съемом отжатого осадка. При необходимости использования таких фильтров суспензия должна быть предварительно сгущена.

*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.

Обычно фильтруемость определяют испытанием суспензии в лабораторных условиях при вакууме  $8 \cdot 10^{-4}$  н/м<sup>2</sup> [47]. Для оценки фильтруемости суспензий, используемых в каталитических производствах, можно предложить условную пятибалльную систему:

	Толщина осадка за 1 мин, см
Балл 5 . . . . .	$\geq 10$
Балл 4 . . . . .	1—10
Балл 3 . . . . .	0,1—1
Балл 2 . . . . .	$< 0,1$
Балл 1 . . . . .	Осадок не заметен

При работе с суспензиями с баллом фильтруемости 5 (как правило, эти суспензии содержат  $>25\%$  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  $< 0,01$  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 использование фильтров, работающих под давлением. Для всех трех групп суспензий могут быть применены как фильтры непрерывного действия, так и периодического. Конкурентноспособным 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  $< 1\%$  содержит гелеобразные коллоидные частицы (например, пропиточный раствор, подаваемый на регенерацию в производстве ванадиевого катализатора КС на алюмосиликатном носителе) ее фильтруемость обычно соответствует баллу 1. Фильтрование такой суспензии необходимо проводить 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 [4, 6, 47—57], посвященных процессам фильтрации, а также в каталогах [58—61] приведены рекомендации по выбору фильтров в зависимости от свойств суспензии и технологических требований, предъявляемых к фильтрату и осадку. Приводимая ниже табл. 13, 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 фильтрации.

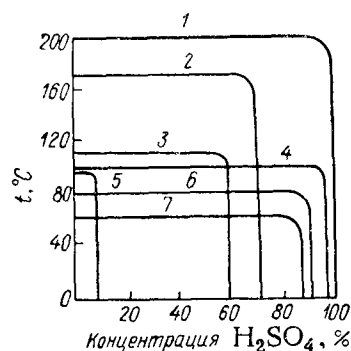


Рис. 80. Поле стойкости фильтровальных тканей в растворах серной кислоты: 1 — фторлон; 2 — лавсан; 3 — нитрон; 4 — полипропилен; 5 — капрон; 6 — полвивинилхлорид; 7 — хлорин.

В табл. 13 каждая из указанных групп фильтруемости разделена на 2 подгруппы, определяющие технологические требования. Далее каждая из этих подгрупп делится еще на 3 подгруппы, характеризующие требования к отжиму осадка и определяющие допустимый способ его выгрузки.

*Выбор фильтровальных перегородок*, представляющих самую ответственную часть фильтра и тесно связанных с его конструкцией, часто оказывает решающее влияние на производительность и качество фильтрации. При этом необходимо рациональное соблюдение двух противоречивых требований: 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 [47, 48, 62—73] описано большое число существующих и применяемых в настоящее время фильтровальных перегородок. Ниже рассмотрены лишь наиболее типичные перегородки и приведены некоторые указания по их выбору. Задерживающая способность перегородки (табл. 14) определяется минимальным размером частиц, которые могут задерживаться тканью при испытаниях в стандартных условиях [47, 74].

Стойкость синтетических фильтровальных тканей в различных агрессивных средах представлена в табл. 15 и на рис. 80.

## Применение фильтров в зависимости от свойств суспензии и технологических требований

Тип фильтра	Фильтруемость суспензии, баллы																													
	5			4			3			2			1																	
	промывка осадка, баллы*																													
	1		2		1		2		1		2		1		2		1		2		1		2							
	отжим осадка, баллы**																													
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Барabanный вакуум-фильтр . . . . .	—	д	д	—	м	м	—	р	р	—	м	м	—	р	д	—	м	—	—	м	м	—	—	—	—	—	—	—	—	
Барabanный вакуум-фильтр с намывным слоем . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	м	м	—	—	—	—	д	д	—	м	—	—	р	р	—	д	м
Ленточный вакуум-фильтр . . . . .	д	р	р	д	р	д	д	р	д	д	д	м	д	д	р	р	д	м	—	м	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Нутч-фильтр . . . . .	д	м	м	д	д	д	д	д	р	д	р	р	д	д	р	р	р	д	д	д	д	д	д	д	д	д	д	д	д	
Друк-фильтр с передвижной тканью . . . . .	—	д	д	—	д	д	—	д	д	—	р	д	—	р	д	—	р	д	—	р	д	—	р	д	—	д	д	—	д	м
Фильтр-пресс механизованный . . . . .	—	—	—	м	м	м	д	м	м	д	м	д	д	д	д	д	д	р	д	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	
Фильтр-пресс с горизонтальными плитами ФГА (ФПАКМ) . . . . .	—	м	м	—	м	д	—	д	р	—	р	р	—	р	р	—	р	р	—	д	д	—	р	д	—	м	м	—	м	м
Листовой вертикальный фильтр с гидросъемом . . . . .	—	—	—	—	—	—	м	—	—	м	—	—	д	—	—	д	—	—	р	—	—	р	—	—	р	—	—	—	—	
Листовой горизонтальный фильтр со сбросом осадка . . . . .	—	—	—	—	м	м	—	д	м	—	д	д	—	д	д	—	р	р	—	р	р	—	р	р	—	р	р	—	р	д
Тарельчатый фильтр . . . . .	—	р	р	—	д	д	—	р	р	—	м	м	—	д	д	—	д	д	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	д	
Патронный фильтр . . . . .	—	—	—	—	—	—	м	м	м	—	д	д	—	д	д	—	р	д	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Дисковый фильтр . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	д	м	—	—	—	—	—	р	д	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Друк-фильтр с мешалкой . . . . .	—	—	—	м	м	м	м	м	д	д	д	д	р	д	д	р	д	д	р	д	д	р	д	р	д	р	д	д	д	

\* Баллы: 1—возможная выгрузка осадка без промывки или необходимо удаление маточного раствора простой промывкой; 2—необходима качественная промывка осадка для более полного отделения маточного раствора и побочных растворимых соединений.

\*\* Баллы: 1—возможно удаление осадка с фильтра в виде суспензии в воде или другой жидкости (гидрослив); 2—возможно получение суспензии без отжима; 3—возможно получение осадка с низкой конечной влажностью.

Работоспособность фильтра: р—работоспособен в большинстве случаев; д—допускается применение фильтра при определенных свойствах осадка (требуется предварительный эксперимент); м—применение фильтра, как исключение, возможно, но малоэффективно.

## Задерживающая способность фильтровальных тканей

Ткань	Артикул	Толщина, мм	Задерживающая способность, мкм	Ткань	Артикул	Толщина, мм	Задерживающая способность, мкм	
Капрон	2309 *	0,6	3	Фильтромиткаль	2077	1,1	3	
	23303/1 *	0,6	3					
	56027	0,45	5		Фильтродиагональ	2074	1,4	20
	56020	0,28	20					
	56007	0,35	30					
Лавсан	5604 *	0,54	5	Фторлон	56072	0,18	10	
	4264	1,54	10		56073	0,24	30	
Нитрон	4340 *	1,27	3	Хлопчатобумажный бельтинг	2031	2,0	10	
	4341 *	1,8	10					
Поливинилхлорид	4299 *	0,8	3	Хлорин	4241 *	1,06	3	
	4298 *	1,1	20					
Сукно серое шинельное	1150	1,5	3	Хлориновый бельтинг	86006	1,1	20	
					19 *	1,78	3	

\* Новые ткани, разработанные в ЦНИХБИ и ВНИИПХВ.

## Стойкость синтетических фильтровальных тканей в агрессивных средах

(в данной среде: + устойчива; - неустойчива)

Среда	Концентрация, вес. %	Температура, °С	Капрон	Лавсан	Нитрон	Фторлон	Хлорин
NaOH; KOH	0,5-5	20	+	+	+		+
	0,5-5	100	+	+	+		-
	5-80	20	+	-	-		+
	5-80	100	+	-	-		-
HCl	5-34	20	-	+		+	+
	5-70	20	-	+		+	+
	79-94	20	-	-		+	+

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 фильтрующих перегородок также осуществляют значительно проще и качественнее.

В настоящее время промышленностью выпускается свыше 550 типоразмеров фильтров и, естественно, лишь немногие из них нашли широкое применение в катализаторных производствах. Ниже приводится описание конструкций, принципа действия и основных особенностей эксплуатации и ремонта некоторых типичных фильтров, используемых в производстве катализаторов,

**Нутч-фильтры** в связи со сравнительно небольшими поверхностями фильтрования (до 4 м<sup>2</sup>) 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—200 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 поверхностью фильтрования от 1 до 85 м<sup>2</sup>. Главным рабочим элементом фильтра (рис. 81) является ячеиковый 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 полиэтиленовые матрасы. 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 съеме осадка и продувке ткани) и регенерирующей жидкости (при регенерации ткани).

При вращении барабана (см. рис. 81) 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; здесь 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.



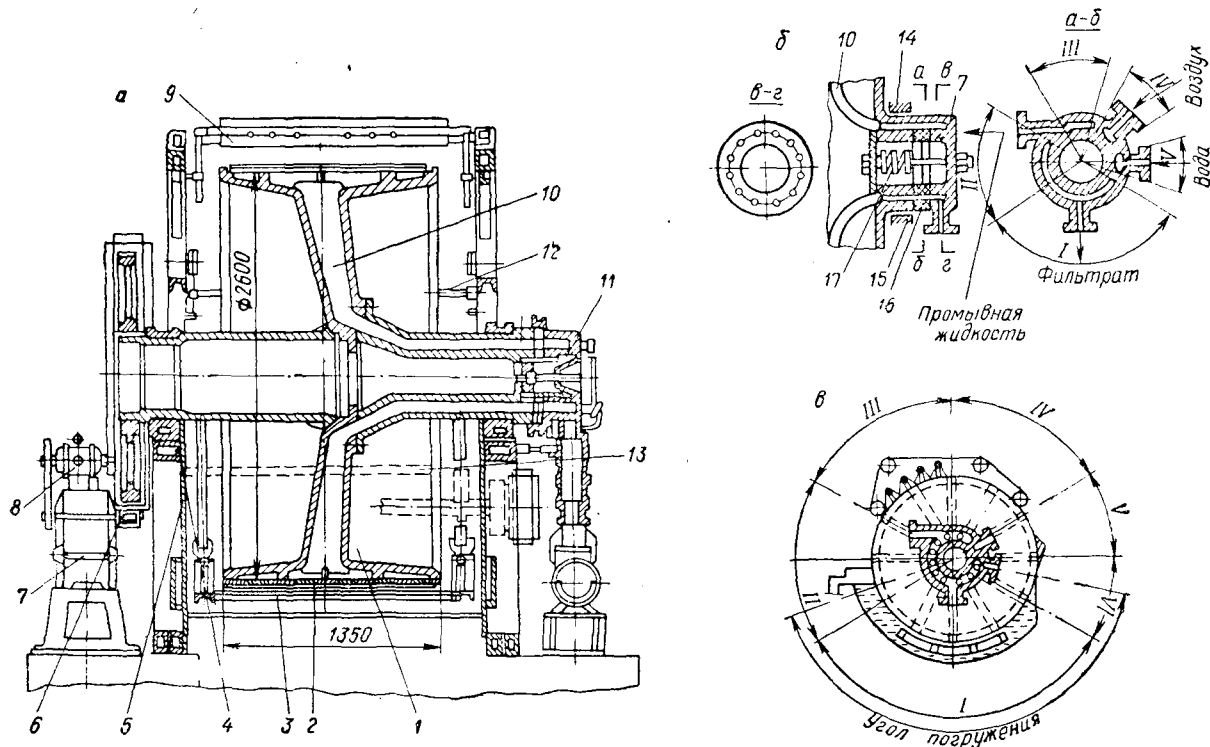


Рис. 81. Продольный разрез (а), распределительная головка (б) и схема действия (в) барабанного фильтра:  
 1—барабан; 2—фильтрующая ткань; 3—маятниковая мешалка; 4—подшипники; 5—корыто; 6—шестерни; 7—редуктор;  
 8—электродвигатель; 9—приспособление для промывки; 10—трубки; 11—распределительная головка; 12—устройство для  
 заглаживания трещин; 13—нож; 14—цапфа; 15—распределительное кольцо; 16—шайба; 17—корпус головки.

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  $107—135^\circ$ , угол промывки  $50—90^\circ$ , а вторую просушку осуществляют на дуге с углом  $15—30^\circ$ , соотношения длительностей соответствующих операций равны  $1 : (0,6—0,8) : (0,1—0,25)$ . 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  $> 5$  мм за время прохождения участка фильтровальной ткани через зону I (зону фильтрования). Фильтры, выпускаемые отечественным машиностроением, преимущественно оборудованы ножевым устройством для съема осадка. Все детали барабанного вакуум-фильтра БШП1-1, соприкасающиеся с перерабатываемым продуктом, изготовлены из поливинилхлорида или покрыты кислотостойкой резиной. Фильтр пригоден для применения в различных катализаторных производствах с относительно невысокой мощностью. При поверхности фильтрования  $1 \text{ м}^2$  производительность фильтра по фильтрату составляет  $100—4000 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , а по сухому веществу  $50—100 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ; влажность осадка равна  $40—80\%$ .

*Эксплуатация и обслуживание.* Перед пуском фильтра проверяют герметичность присоединения к штуцерам корпуса распределительной головки и всех трубопроводов (вакуумных, воздушных, подачи пульпы и спуска из корыта, отвода фильтрата и др.), крепление фильтрующей ткани, наличие смазки и исправность ее подачи к подшипникам и другим трущимся деталям. Затем подают суспензию в корыто, включают привод барабана и открывают вентили вакуума, сжатого воздуха, регенерирующей и промывной жидкостей. Основные неисправности, которые могут возникнуть при эксплуатации фильтра, рассмотрены в табл. 16.

**Листовые фильтры** применяют при производстве катализаторов, главным образом, для осветления тонкодисперсных суспензий при небольшой концентрации твердой фазы. При этом осадок, как правило, 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 фильтрования к режиму промывки или отжима осадка воздухом. Поэтому суспензию перед промывкой или отдувкой сливают в добавочные емкости. Это

**Возможные неисправности барабанных вакуум-фильтров  
и их устранение**

Проявление дефекта	Возможные причины дефекта	Рекомендуемые меры устранения дефекта
<p>Уменьшение производительности по фильтрату и толщины слоя осадка</p>	<p>Недостаточная герметичность вакуумной линии</p> <p>Расстройство регулировки золотниковой устройства распределительной головки</p> <p>Повышение сопротивления фильтровальной ткани: из-за плохой отдувки и регенерации</p> <p>из-за изменения структуры ткани</p> <p>Подсос воздуха в зоне фильтрования из-за низкого уровня суспензии в корыте</p>	<p>Проверить разъемные соединения. Сменить прокладки, затянуть болты</p> <p>Отрегулировать углы отсечки в соответствии с паспортной циклограммой. Подтянуть пружину, пришабрить кольца</p> <p>Отрегулировать подачу воздуха и регенерирующей жидкости</p> <p>Заменить тип ткани в соответствии со свойствами суспензии</p>
<p>Уменьшение производительности по фильтрату при нормальной толщине осадка</p>	<p>Неполный съем осадка по толщине вследствие нарушения регулировки ножа</p>	<p>Отрегулировать подачу суспензии. Провести ревизию насоса</p> <p>Отрегулировать зазор между ножом и барабаном</p>
<p>Уменьшение толщины осадка при нормальной производительности по фильтрату</p>	<p>Уменьшение концентрации суспензии по твердой фазе</p> <p>Мала интенсивность перемешивания суспензии в корыте фильтра</p>	<p>Проверить исправность работы перемешивающего устройства суспензатора</p> <p>Проверить исправность мешалки фильтра</p>
<p>Загрязнение фильтрата</p>	<p>Повреждение фильтровальной ткани</p> <p>Неправильный выбор типа фильтровальной ткани</p>	<p>Устранить причину повреждения. Сменить или зашить ткань</p> <p>Заменить тип ткани</p>

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 фильтрования, подаваемых на последующие стадии переработки. Следовательно, применение листовых фильтров рационально для средне- и крупнотоннажных производств, т. е. когда необходимы большие поверхности фильтрования при максимальной компактности их размещения. При фильтровании высокодисперсных труднофильтрующихся суспензий для улуч-

шения чистоты фильтрата применяют вспомогательные вещества, позволяющие получать намывной слой. При повышенных требованиях к чистоте осадка применять такие вещества не рекомендуется.

Неэффективно применение листовых фильтров для грубодисперсных суспензий, содержащих частицы размером  $>20$  мкм, т. к. 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. 82).

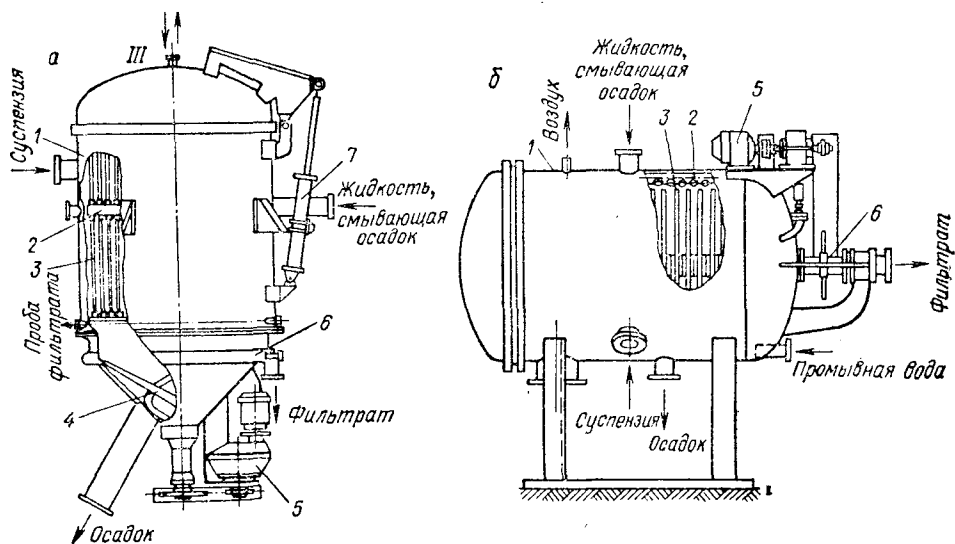


Рис. 82. Листовые фильтры — вертикальный с гидроудалением осадка (снабжен мешалкой) (а) и горизонтальный с гидроудалением осадка при вращении дисков (б):

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.

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  $4 \text{ кгс/см}^2$ . 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) фильтрование суспензии с непрерывной подачей ее из суспензатора и отводом фильтрата или до момента образования осадка требуемой толщины, или достижения заданного сопротивления осадка, или истечения определенного расчетного времени фильтрования;
- 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 поверхностью фильтрования от 1 до 125 м<sup>2</sup>. Эти фильтры имеют устройства для механизированной разгрузки и автоматическое или полуавтоматическое дистанционное управление.

*Эксплуатация и обслуживание* листовых фильтров значительно проще, чем барабанных, ввиду отсутствия постоянно вращающихся и трущихся элементов. Перед пуском у фильтров проверяют герметичность соединения корпуса и крышки, исправность сальниковых уплотнений в соединениях дренажных патрубков, обтяжку фильтровальных дисков, а также чистоту канала для подачи продувочного воздуха.

При эксплуатации необходимо уделять главное внимание чистоте получаемого фильтрата и правильности настройки реле времени при автоматически поддерживаемом режиме работы фильтра. Период фильтрования устанавливают опытным путем. Обычно процесс прекращают при повышении давления фильтрования на 10—15% от рабочего.

Основные возможные нарушения режима работы, возникающие в процессе эксплуатации листовых фильтров, рассмотрены в табл. 17.

**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 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 малокоцентрированными суспензиями. Возможность дополнительного обезвоживания осадка продувкой сжатым воздухом позволяет получать осадки с низкой (по сравнению с другими типами фильтров) влажностью. При филь-

**Возможные нарушения режима работы листовых фильтров  
и их устранение**

Проявление дефекта	Возможные причины дефекта	Рекомендуемые меры устранения дефекта
Вытекание суспензии или промывной жидкости в местах соединения крышки и корпуса	<p>Для фильтров ЛВ: недостаточное давление воды в резиновом уплотняющем шланге износ уплотнительной резины заедание байонетного затвора</p> <p>Для фильтров ЛГ: неравномерная затяжка опорных и шарнирных болтов, недостаточная затяжка штурвала запорного механизма, заедание эксцентрикового вала или зубчатой передачи некачественная прокладка между поверхностями сопряжения</p>	<p>Проверить работу насоса</p> <p>Заменить уплотнение</p> <p>Провести ревизию затвора</p> <p>Отрегулировать затворный механизм</p> <p>Заменить прокладку</p>
Уменьшение производительности по фильтрату	Неправильный выбор длительности фильтрования Неравномерный и неполный слив осадка	<p>Уменьшить время фильтрования</p> <p>Проверить давление воды в трубе гидрослива</p>
Загрязнение фильтрата	Повреждение фильтрующих элементов Неправильный выбор фильтровальной ткани	<p>Отключить элемент и заменить ткань</p> <p>Заменить ткань или использовать намывной слой</p>
Низкое качество промывки осадка	Неправильный выбор длительности промывки Сползание осадка в период слива неотфильтрованной суспензии	<p>Увеличить время промывки</p> <p>Увеличить давление в период эвакуации</p>

травлении токсичных или агрессивных суспензий применение фильтр-прессов недопустимо.

Работа фильтр-пресса (рис. 83) 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 толщине и неоднородность по структуре обуславливает необходимость повышенного удельного расхода промывной жидкости по сравнению с фильтрами с горизонтальной фильтрующей поверхностью.

Главным недостатком фильтр-пресса 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.

Простота и большая компактность рамных фильтр-прессов делают их во многих случаях конкурентноспособными с другими

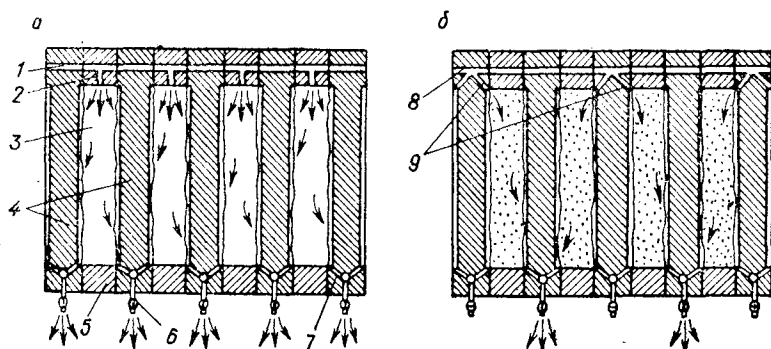


Рис. 83. Схемы фильтрации (а) и промывки (б) на плиточно-рамном фильтр-прессе:

1—средний канал для прохода суспензии; 2, 9—каналы; 3—пространство между двумя плитами; 4—плиты; 5—рамы; 6—кран; 7—канал для отвода фильтрата и промывной жидкости; 8—боковой канал для прохода промывной жидкости.

механизированными фильтрами, как правило, значительно более сложными и дорогими. При правильной эксплуатации фильтр-пресс обладает высокой надежностью и основные неисправности, как правило, связаны с работой гидравлического зажима (табл. 18).

**Автоматические камерные фильтр-прессы с горизонтальными плитами (ФПАКМ)** предназначены для фильтрации суспензий с содержанием твердой фазы от 5 до 600 г/л с частицами размером не более 3 мм при 5—80 °С и условии, что суспензия может транспортироваться по трубам диаметром 25 мм. Высокое давление фильтрации (до 15 кгс/см<sup>2</sup>) 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, изготовляют из углеродистой стали; для работы в кислых средах — из стали 1Х18Н10Т; для работы в других агрессивных средах — из титана. Устройство фильтр-пресса ФПАКМ показано на рис. 84. Наиболее коррозионно-стойким металлом является титан.

## Возможные неисправности рамных фильтр-прессов и их устранение

Проявление дефекта	Возможные причины дефекта	Рекомендуемые меры устранения дефекта
Образование течи между плитами	В зоне привалочных поверхностей образовались складки фильтрующей ткани	Разгладить ткань
Резкое повышение давления в начале подачи суспензии	Отверстия в плите для ввода суспензии перекрыты фильтрующей тканью	Вырезать отверстие в ткани в соответствии с профилем рамы и плиты
Не качает насос гидрозажима	Закупорены поры фильтровальной ткани Засорился всасывающий клапан	Регенерировать или сменить ткань Проверить работу всасывающего клапана, очистить клапан
Низка производительность насоса	Ослабла пружина возвратного клапана	Затянуть пружину
Мало давление в системе гидрозажима	Не зажат спускной вентиль	Зажать вентиль
	Мала вязкость рабочей жидкости	Сменить жидкость
	Пропускает манжета цилиндра	Сменить манжету или размочить ее
	Повреждены клапаны высокого давления	Тщательно протереть клапаны

Фильтр-пресс работает следующим образом. При неподвижной фильтровальной ленте сближают плиты, автоматически открывают клапаны подачи суспензии и выхода фильтрата и проводят фильтрование. Затем при получении осадка заданной толщины или 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 и проводит отжим и прессование осадка. По окончании всех технологических операций плиты опускают, при этом образуется зазор для выгрузки осадка при передвижении ткани из межплитного пространства. Осадок при огибании тканью роликов сбрасывают 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.



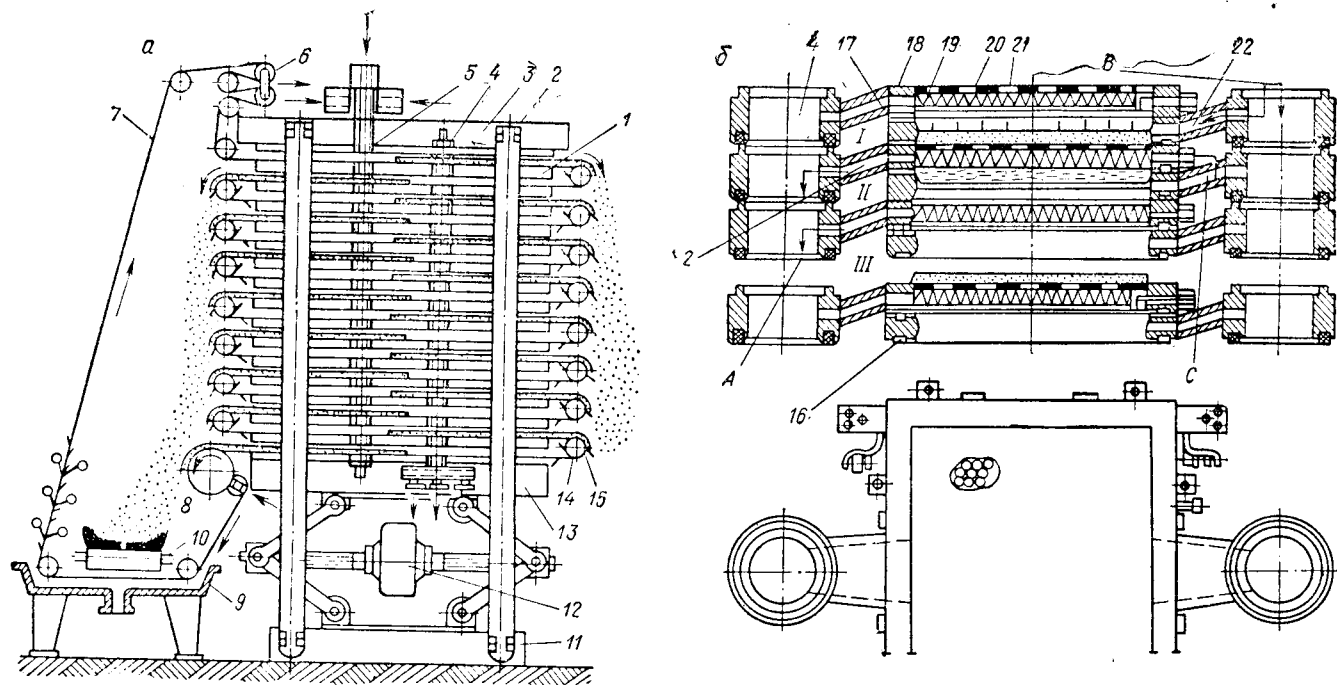


Рис. 84. Автоматический фильтр-пресс ФГА (ФПАКМ) (а) и промежуточные фильтровальные плиты к нему (б):

зоны — I — фильтрование; II — отжим (просушка); III — выгрузка осадка; 1 — фильтровальная плита; 2 — стойка; 3 — верхняя опорная плита; 4 — коллектор отвода; 5 — коллектор подачи; 6 — натяжное устройство; 7 — фильтровальная ткань; 8 — приводное устройство; 9 — камера регенерации; 10 — транспортер; 11 — нижняя опорная плита; 12 — электромеханический зажим; 13 — прижимная плита; 14 — ролик; 15 — нож съема осадка; 16 — уплотнительный шланг; 17 — рамка; 18 — плита; 19 — перфорированный лист; 20 — спираль; 21 — диафрагма; 22 — дренажная трубка; В — подача суспензии, промывной жидкости и воздуха; С — подача воды на диафрагму; А — отвод

Неисправности, возникающие при эксплуатации фильтр-прессов (ФПАКМ), рассмотрены в табл. 19.

Таблица 19

**Возможные неисправности фильтр-прессов (ФПАКМ)  
и способы их устранения**

Проявление дефекта	Возможные причины дефекта	Рекомендуемые меры устранения дефекта
Фильтр-пресс перегружен осадком	Забилось пространство между плитами	Включить приводы на работу с вращением в обратную сторону
Осадок не образуется или велика его влажность	Осадок прилипает к резиновой диафрагме из-за больших сил адгезии	Увеличить время фильтрования для получения осадков большей толщины. Уменьшить давление воды при отжиме осадка или исключить отжим
Деформируется плита	Забилась патрубки, отводящие фильтрат или промывную жидкость	Прочистить патрубки
Расстроилась работа на автоматическом режиме	Забилась дренажные патрубки	Исправить плиту, прочистить патрубки
На фильтрующей ткани образуются складки	Неисправны автоматические клапаны	Прочистить седло клапана, сменить манжеты сальника
Боковой сход ленты	Утечка масла в системе гидроуплотнения	Подтянуть ниппельные соединения
	Неправильно сшита ткань	Сшить ткань заново
	Мал натяг ленты	Отрегулировать натяг
	Наличие осадка на роликах	Очистить ролики
	Неправильная регулировка барабанов привода и установки роликов	Монтажными прокладками отрегулировать установку приводных барабанов

Предложены различные методы расчета производительности фильтров для разнообразных условий работы [47—49, 75—88].

Ориентировочный расчет производительности фильтрующих аппаратов и анализ влияния различных факторов на производительность можно проводить по следующим уравнениям [4]

$$V_{\text{ц}} = \left[ \frac{2 \Delta P^n \tau_{\text{ц}}}{\mu m r_{\text{ос}}} + \left( \frac{r_{\text{п}}}{r_{\text{ос}} n} \right)^2 \right]^{0,5} - \frac{r_{\text{п}}}{r_{\text{ос}} m} \quad (\text{V. 19})$$

$$G_{\text{ц}} = \left[ \frac{2 \Delta P^n \tau_{\text{ц}} m}{\mu r_{\text{ос}}} + \left( \frac{r_{\text{п}}}{r_{\text{ос}}} \right)^2 \right]^{0,5} - \frac{r_{\text{п}}}{r_{\text{ос}}} \quad (\text{V. 20})$$

где  $V_{\text{ц}}$  — количество фильтрата, полученное за один цикл фильтрования, м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>;  $G_{\text{ц}}$  — количество твердой фазы, отложившейся за один цикл фильтрования, кг/м<sup>2</sup>;  $\Delta P$  — перепад давления при фильтровании, н/м<sup>2</sup>;  $n$  — показатель сжимаемости осадка (для

несжимаемых осадков  $n = 1$ );  $\tau_{\text{ц}}$  — продолжительность цикла набора осадка, с;  $\mu$  — динамический коэффициент вязкости фильтра при температуре фильтрования, н·с/м<sup>2</sup>;  $m$  — масса осадка, кг/м<sup>3</sup> фильтрата;  $r_{\text{ос}}$  — удельное сопротивление осадка, м/кг;  $r_{\text{п}}$  — удельное сопротивление перегородки, м<sup>-1</sup>.

Представляют практический интерес и уравнения для расчета часовой производительности фильтров, которые в явном виде отражают зависимость между толщиной осадка и другими факторами, влияющими на процесс фильтрования [4]:

$$V_{\text{час}} = \frac{7200 \cdot \Delta P^n}{\mu r_{\text{ос}} \rho_{\text{ос}} \cdot \frac{100 - \varphi}{100} (0,5\delta + \delta')} \quad (\text{V. 21})$$

$$G_{\text{час}} = \frac{7200 \cdot \Delta P^n m}{\mu r_{\text{ос}} \rho_{\text{ос}} \cdot \frac{100 - \varphi}{100} (0,5\delta + \delta')} \quad (\text{V. 22})$$

где  $\rho_{\text{ос}}$  — плотность осадка, кг/м<sup>3</sup>;  $\varphi$  — влажность осадка, %;  $\delta$  — толщина слоя осадка, м;  $\delta'$  — сопротивление фильтрующей перегородки (в м толщины осадка), равное  $\frac{r_{\text{п}}}{r_{\text{ос}} \rho_{\text{ос}} \cdot \frac{100 - \varphi}{100}}$ .

*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 [47, 89, 90].

Методы расчета фильтров непрерывного действия более подробно рассмотрены в работах [85—91]. При определении оптимального режима работы промышленного фильтра периодического действия необходимо выбрать правильное соотношение длительности основных (фильтрование, промывка, обезвоживание) 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 [75—84]:

1. При незначительном сопротивлении фильтрующей перегородки относительно сопротивления осадка максимальная производительность достигается при равенстве длительности основных и вспомогательных операций ( $\tau_{\text{осн}} = \tau_{\text{всп}}$ ). При отсутствии промывки и отдувки количество фильтрата, получаемого при этом за один цикл фильтрования, можно рассчитать по уравнению:

$$V_{\text{ц}} = \sqrt{\frac{2 \Delta P \tau_{\text{всп}}}{\mu r_{\text{ос}} m}} \quad (\text{V. 23})$$

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 [48, 76]:

$$\tau_{осн} = \tau_{всп} + 2 \sqrt{\frac{\mu r_{п}^2 \tau_{всп}}{2 \Delta P r_{осм}}} \quad (V.24)$$

Если за критерий оптимальности работы фильтра принять минимум эксплуатационных затрат, то экономически выгоден такой режим фильтрования, при котором  $\tau_{осн}/\tau_{всп} = 4 \div 6$  [48].

3. При любом сопротивлении перегородки для достижения максимальной производительности следует получать за цикл одинаковое количество фильтрата и заканчивать операцию фильтрования при одной и той же толщине осадка, рассчитываемых при условии, что  $r_{п} = 0$ . Например, при отсутствии промывки и обезвоживания рекомендуемый оптимальный объем фильтрата рассчитывают по уравнению (V.24), а толщину осадка из соотношения  $\delta_{опт} = V_{ц} m / \rho_{ос} F$ . Для цикла, включающего промывку, оптимальную толщину получаемого осадка и объем фильтрата можно рассчитать по более сложным эмпирическим уравнениям, учитывающим конкретные условия производственного процесса и конструктивные особенности фильтров.

4. Для увеличения максимальной производительности по осадку следует увеличить концентрацию суспензии, при этом оптимальное значение времени фильтрования и производительности по фильтрату снижается.

## ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СУШКИ И ТЕРМООБРАБОТКИ

Сушка и термообработка исходных, промежуточных или конечных продуктов являются обязательными операциями при получении любого катализатора. Сушка, проводимая в катализаторных производствах при повышенных температурах, является термодиффузионным процессом, сопровождающимся структурно-механическими изменениями высушиваемого вещества, а иногда и химическими превращениями.

Термообработка, осуществляемая в специальных печах, предназначена для получения продукта или полупродукта с необходимыми физико-химическими свойствами. В процессе термообработки изменяется структура материалов, а в большинстве случаев и химический состав. Таким образом, как сушилки, так и печи, используемые в катализаторных производствах, являются терморекторами. В настоящее время применяют самые разнообразные по типу и конструкции сушилки и печи, при этом часто в аппарате одной и той же конструкции проводят различные процессы.

Ниже представлены основные конструкции сушилок и печей, промышленный опыт эксплуатации которых позволяет рекомендовать их для широкого применения при производстве катализаторов.

## Сушилки

В процессе приготовления катализаторов переход от гидромеханических к механическим операциям (например, грануляция, таблетирование) обуславливает необходимость сушки материалов. Так, если после фильтрования влажность осадков составляет, в среднем, 25—35%, то перед формовкой она, как правило, не должна превышать 10%. Сушка обычно предшествует завершающей стадии производства катализаторов — термообработке. Часто сушку совмещают с выпариванием для получения гранулированных продуктов. Наконец, в ряде производств исходные материалы предварительно подсушивают.

Сушка — наиболее трудоемкая и энергоемкая операция. Поэтому экономическая эффективность производства в целом значительно зависит от правильного выбора сушильных устройств и организации процесса сушки. Применение сушилок в различных отраслях химической промышленности описано в работах [4, 6, 11, 92—108]. Для рассматриваемых производств удобно классифицировать сушилки по целесообразности их применения для сушки различных типов высушиваемых материалов.

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 железо-хромового катализатора для конверсии окиси 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 активность получаемого катализатора за счет его загрязнения или отравления. Поэтому в ряде производств использование топочных газов может быть вообще недопустимо.

Важным фактором, во многом определяющим выбор сушилки, является физическое состояние высушиваемого материала.

Большое внимание следует уделять выбору узлов подачи и нагрева теплоносителя, выгрузки готового продукта, эффективности системы обеспыливания. Ограничения при выборе сушилок свя-

заны также с возможностью непрерывного ведения процесса, механизацией выгрузки, автоматизации.

В табл. 20 приведены данные для ориентировочного выбора сушилок в зависимости от типа высушиваемого материала.

Таблица 20

**Применение сушилок для различных материалов**

Обозначения: м—применение малоэффективно; д—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 подсушкой.

**Распылительные сушилки.** В тех случаях, когда отсутствуют надежные и экономичные методы механического обезвоживания осадков, целесообразно сушить непосредственно растворы или суспензии. Несмотря на значительно более высокие энергетические затраты на обезвоживание тепловым методом по сравнению с механическим специфика отдельных катализаторных производств и совокупность всех затрат делают такой способ сушки экономически выгодным. Наиболее прогрессивным оборудованием для сушки суспензий и маловязких паст являются распылительные сушилки, работающие по принципу конвективного теплообмена. 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 труднофильтрующихся суспензий, дающих легкосжимаемые осадки), сушки, грануляции 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 железохромных

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 при добавлении 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 фильтрации, содержит значительно меньше примесей, особенно, если осадок на фильтрах был подвергнут промывке. 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) за счет разности парциальных давлений паров жидкости в окружающей среде и на поверхности движущихся капель высушиваемого материала. В зависимости от технологических требований 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. 85. 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. Паро-газовую смесь отсасывают вентилятором 7. При прохождении через циклон 8 (или другие пылеулавливающие устройства) происходит отделение унесенных частиц и их или возвращают в камеру по трубопроводу 6 или подают на последующую обработку. Высушенный до заданной конечной влажности продукт отводят через разгрузочный штуцер 9.

В распылительных сушилках диспергирование жидкости осуществляют 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 и, наконец, 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 [92, 109].

**Пневматические форсунки** (рис. 86) характеризуются сочетанием простоты устройства и высокой надежности в работе. Однако их целесообразно применять при небольшой производительности по суспензии (до 500 л/ч) и

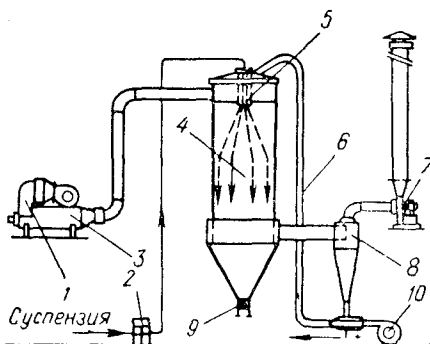


Рис. 85. Прямоточная распылительная сушильная установка:

1—вентилятор для подачи сушильного агента; 2—насос; 3—теплогенератор; 4—камера сушилки; 5—распыляющее устройство; 6—трубопровод возврата частиц; 7—вентилятор льмососа; 8—циклон; 9—разгрузочный штуцер; 10—вентилятор для возврата крупных частиц.

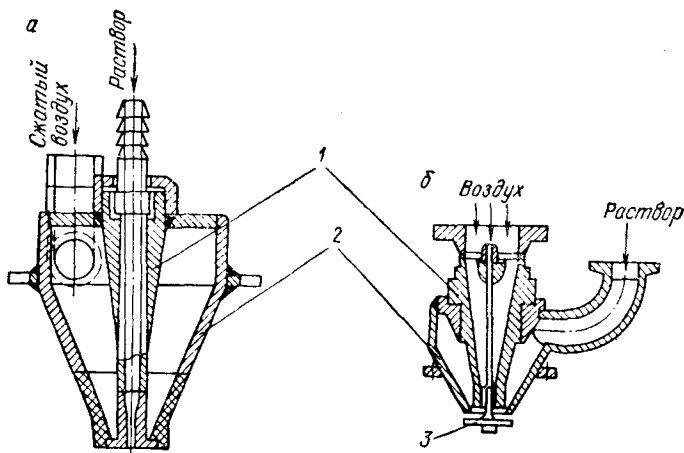


Рис. 86. Пневматические форсунки с вертикальным факелом распыления (а) и тарельчатая с горизонтальным факелом распыления (б):

1—сопло; 2—корпус; 3—тарелка.

отсутствии особых требований к гранулометрическому составу высушенного продукта. Пневматические форсунки распыляют



сuspензии различной концентрации и вязкости сжатым до 2—6 кгс/см<sup>2</sup> воздухом или в отдельных случаях перегретым паром. Производительность форсунок с внешним распылением и вертикальным факелом, как правило, не превышает 400 кг/ч.

Расход воздуха для форсунок внешнего смешения можно рассчитать по приближенной формуле

$$G_{\text{в}} = 4 \cdot 10^{-2} f \frac{P}{\sqrt{T}} \quad (\text{V. 25})$$

где  $G_{\text{в}}$  — массовый расход воздуха, кг/с;  $f$  — наименьшая площадь сечения воздушного канала, м<sup>2</sup>;  $P$  — давление воздуха, н/м<sup>2</sup>;  $T$  — температура воздуха, °К.

По формуле (V. 25) рассчитывают сечение воздушного сопла при заданном расходе воздуха. Расчет диаметра отверстия для истечения сuspензии ( $d_{\text{сusp}}$ , мм) проводят по уравнению

$$d_{\text{сusp}} = 20V \sqrt{\rho_{\text{сusp}}/\Delta P} \quad (\text{V. 26})$$

где  $V$  — расход сuspензии, м<sup>3</sup>/ч;  $\rho_{\text{сusp}}$  — плотность сuspензии, кг/м<sup>3</sup>;  $\Delta P$  — давление, н/м<sup>2</sup>.

В зависимости от технологических требований теплоноситель и сuspензия могут проходить в камере сушилки в прямоточном и противоточном режимах. 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 грануляцию или таблетирование, то используют принцип параллельного тока, при котором сушку материала производят

Рис. 87. Распылительная сушилка для пульпы ванадиевого катализатора: 1 — форсунка; 2 — циклон; 3 — гребковое устройство для выгрузки продукта; 4 — корпус.

наиболее интенсивно, экономично, а высушенный продукт при этом получают более однородным. Кроме того, установлено, что при прямоточной 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 сернистого ангидрида (рис. 87) имеет следующие характеристики:

Производительность по пульпе с начальной влажностью 82%, кг/ч . . . . .	1550
Давление воздуха, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	5—7
Температура теплоносителя, °С	
на входе . . . . .	1000
на выходе . . . . .	130
Разрежение в сушилке, мм вод. ст. . . . .	15—20
Влажность высушенного полуфабриката, % . . . . .	8

Очистку газа от пыли производят 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 8—15 кг/(м<sup>3</sup>·ч) при температуре входящего газа 250—400 °С и до 15—25 кг/(м<sup>3</sup>·ч) при 800—1000 °С. Методика расчета сушилок приведена в литературе [92, 99].

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 3—10 кгс/см<sup>2</sup> 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 вносимого с суспензией тепла при снижении давления после ввода ее в камеру испаряется до 40% влаги.

Достоинства современных распылительных сушилок могут быть полностью использованы лишь при надежной автоматизации работы. Наибольшее распространение имеют системы управления, работающие по данным измерения температур теплоносителя, высушиваемого материала, тепловыделяющей поверхности. Для измерения и регулирования температур используют обычные приборы общепромышленного назначения [23, 33].

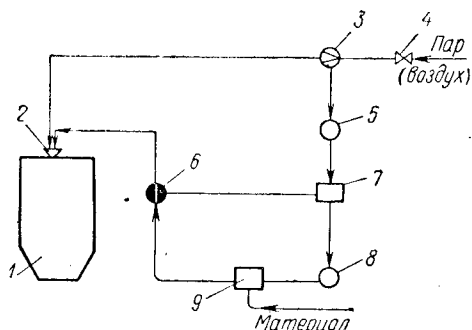


Рис. 88. Схема автоматического регулирования распылительной сушилки с пневматическим распылением:

1—сушилка; 2—пневматическая форсунка; 3—датчик расхода пара; 4—регулирующий вентиль подачи пара или воздуха; 5—пневмоэлектропреобразователь; 6—датчик расхода пасты (индукционный расходомер); 7—регулятор соотношения потоков; 8—привод; 9—насос для подачи материала.

Схема регулирования работы сушилки с пневматическим распылением дана на рис. 88 [110, 111]. Схема также предусматривает стабилизацию заданного соотношения количества воздуха и высушиваемой суспензии за счет изменения подачи суспензии воздействием на привод-регулятор 8 питающего насоса. Количество распыливающего агента, подаваемого к форсунке 2, устанавливается вручную вентилем 4, а на регулятор соотношения количества воздуха и суспензии 7 через пневмоэлектропреобразователь 5 поступает импульс от датчика 3 расхода воздуха, а также индукционного расходомера 6 подачи суспензии к форсунке 2.

В работе [112] описана схема регулирования сушки в дисковой распылительной сушилке с прямоточной подачей теплоносителя и пульпы катализатора для получения водорода.

**Сушилки с кипящим слоем.** В сушилках с кипящим (взвешенным) слоем (КС) можно с высокой интенсивностью высушивать как сыпучие зернистые, так и пастообразные и даже жидкие материалы. При производстве катализаторов в таких сушилках можно совмещать сушку и классификацию, сушку и обжиг. Высокий удельный влагосъем, отнесенный к  $1 \text{ м}^2$  решетки, достигающий  $3000 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , 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, обусловленной, главным образом, размером и степенью участия частиц высушиваемого материала.

Сущность организации сушки в кипящем слое заключается в том, что при прохождении через слой зернистого материала восходящего газового потока при некоторой скорости последнего частицы высушиваемого материала под действием гидродинамических сил становятся легкоподвижными. Это характеризуется снятием внешнедиффузионных торможений, высокими коэффициентами тепло- и массопередачи между твердой фазой и сушильным агентом-теплоносителем, независимостью 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, не опасаясь при этом 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 определяется характером высушиваемого материала. В отличие от влажных сыпучих продуктов пастообразные материа-

лы 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 изготавливают с круглым и прямоугольным поперечным сечением. Сушилки периодического действия [рис. 89], а также

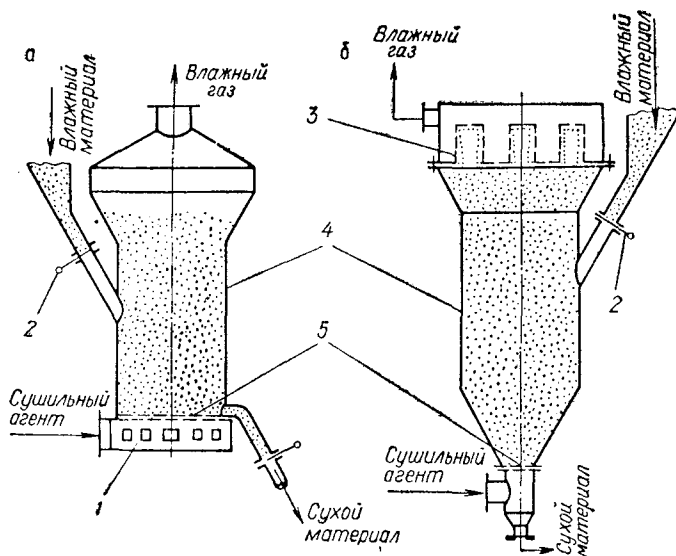


Рис. 89. Цилиндрические сушилки КС периодического действия с непровальной (а) и провальной (б) решетками: 1 — коллектор газовый; 2 — шибер; 3 — фильтр; 4 — корпус; 5 — решетка.

непрерывнодействующие с ненаправленным движением высушиваемого материала обычно имеют цилиндрический или цилиндроконический корпус 4, горизонтальную распределительную 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. 90]. 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 с определенным расходом подают либо в кипящий слой инертного материала (песок, стеклянные шарики

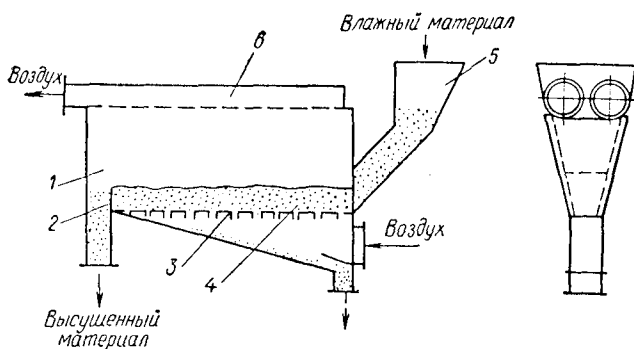


Рис. 90. Сушилка КС непрерывного действия:

1 — корпус; 2 — порог; 3 — газораспределительная решетка; 4 — кипящий слой высушиваемого материала; 5 — бункер; 6 — газоотводящий коллектор.

и др.), либо в слой 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. 91 представлена сушилка КС для обезвоживания раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , получаемого при осаждении силикагеля в производстве ванадиевых катализаторов.

Предварительно упаренный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с начальной влажностью 70—75% подают в сушильную камеру 1 двумя форсунками 2. Сушку проводят с использованием дымовых газов, поступающих в нижнюю подрешеточную зону с температурой 750 °С. В средней части сушилки установлена перфорированная решетка 4, на которой в процессе сушки образуется кипящий слой 3. Сочетание сушки в распыленном состоянии и дополнительное обезвоживание в кипящем слое при наличии противоточного режима движения теплоносителя позволяет достичь низкой конечной влажности продукта (<0,1%). Высушенный сульфат натрия с температурой 150 °С самотеком выгружается через течку, расположенную в нижней части кипящего слоя. Топочные газы с температурой 150 °С, содержащие пылевидные фракции соли, выходят через штуцер. Отделение пыли от газового потока проводят 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 получение высушенного продукта в порошкообразном тонкодисперсном виде, сушку проводят на поверхности инертных тел, находящихся в псевдооживленном состоянии [95]. При этом вязкая паста находится между инертными частицами, которые, обеспечивая подвижность слоя, выполняют роль мелющих тел, способствующих увеличению поверхности высушиваемого материала и предотвращающих образование агрегатов. Текучие пасты и суспензии покрывают частицы инертного материала тонкой пленкой. В результате взаимных соударений частиц, образующих при высыхании пленки, осадок истирается, высушенный материал выносится в виде тонкодисперсной пыли выходящим из сушилки теплоносителем, а затем его накапливают в пылеулавливающих устройствах. Следует учитывать, что секундная подача пастообразного материала должна составлять весьма незначительную долю от объема материала, находящегося в сушилке в псевдооживленном состоянии; ее определяют для конкретных свойств пасты экспериментально.

Минимальную скорость газового потока  $\omega_{p, \text{мин}}$  рассчитывают из условия ее равенства критической скорости взвешивания  $\omega_{\text{в}}$  наиболее крупных частиц размером  $d_{з, \text{макс}}$

$$\omega_{p, \text{мин}} = \frac{Re_{\text{в, макс}} \nu}{d_{з, \text{макс}}} \quad (V. 27)$$

где  $Re_{\text{в, макс}} = \frac{Ag_{\text{макс}}}{1400 + 5,22 \sqrt{Ag_{\text{макс}}}}$ , причем  $Ag_{\text{макс}} = \frac{qd_{з, \text{макс}}^3}{\nu^2} \left( \frac{\rho'_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{Г}}}{\rho_{\text{Г}}} \right)$ ;

$\rho'_{\text{ТВ}}$  — плотность влажных частиц высушиваемого материала;  $\nu$  — кинематический коэффициент вязкости газа.

Максимальная скорость потока не должна превышать критическую скорость уноса, рассчитанную для мелких частиц с размером  $d_{з, \text{мин}}$ , присутствие которых в выходящем газовом потоке

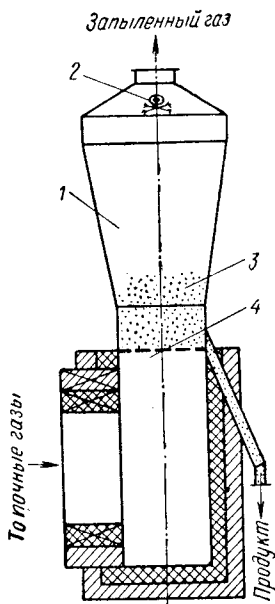


Рис. 91. Сушилка КС для обезвоживания растворов;

1—сушильная камера; 2—форсунка; 3—кипящий слой продукта; 4—решетка.

допускается технологическими условиями

$$\omega_{p, \text{ макс}} = \frac{Re_{y, \text{ мин}} v}{d_{з, \text{ мин}}} \quad (V. 28)$$

где  $Re_{y, \text{ мин}} = \frac{Ar_{\text{мин}}}{18 + 0,61 \sqrt{Ar_{\text{мин}}}}$ , причем  $Ar_{\text{мин}} = \frac{g d_{з, \text{ мин}}}{v} - \frac{\rho'_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{Г}}}{\rho_{\text{Г}}}$ .

Минимальное гидравлическое сопротивление решетки  $\Delta P_p$ , при котором исключается образование застойных зон в кипящем слое зернистого материала с размерами частиц 0,3—2,5 мм при рабочей скорости потока  $\omega_p = (1,2—5)\omega_v$ , ориентировочно можно расчитать по формуле

$$\Delta P_p = \Delta P_{\text{сл}} \frac{\omega_p^2}{\omega_p^2 - \omega_v^2} \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} \right) \quad (V. 29)$$

где  $\omega_v$  — скорость газа для частиц со средним диаметром в начале взвешивания;  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$  — порозности взвешенного и неподвижного слоев, соответственно;  $\Delta P_{\text{сл}}$  — сопротивление слоя материала.

Обычно для достижения равномерного взвешивания свободное сечение газораспределительной решетки не должно превышать 2%.

*Загрузка материала* должна обеспечивать простоту регулирования и равномерность питания сушилки. Обычно перед сушилкой устанавливают аккумулирующие бункеры и соответствующей конструкции питатели, выполняющие роль и объемных дозаторов. 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 тепла резко повышается. В этом случае снижают скорость газового потока или увеличивают высоту слоя высушиваемого материала. Однако для сушилок КС нельзя значительно снизить скорость теплоагента 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 больше воздуха, чем это необходимо по кинетике сушки. Для повышения теплового к. п. д. целесообразна циркуляция части отработанного сушильного агента при одновременном некотором снижении его температуры.

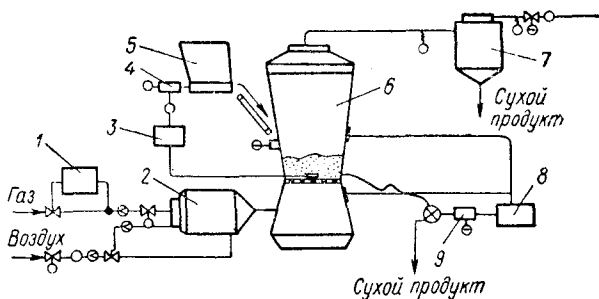


Рис. 92. Схема автоматического регулирования работы сушилки КС:

1—регулятор давления; 2—топка; 3—регулятор загрузки; 4, 9—вариаторы загрузки и выгрузки, соответственно; 5—бункер; 6—сушилка КС; 7—циклон; 8—регулятор выгрузки.

Исходя из динамических свойств сушилки температуру материала обычно регулируют изменением его расхода, тем более, что производство катализатора с установленным перед сушилкой буферным бункером позволяет в определенных пределах изменять производительность сушилки. Регулировка методом изменения температуры вводимого теплоагента или его расхода менее выгодна, поскольку это связано или с неизбежным снижением температуры газа ниже максимально допустимой по технологии, или с изменением гидродинамики слоя и необходимостью стабилизации температуры сушильного агента (при любом способе нагрева газа изменение его расхода однозначно связано с изменением температуры на выходе из калорифера или топки).

Схема автоматического регулирования изображена на рис. 92 [110].

Температуру слоя регулируют издромным регулятором загрузки 3, получающим импульс от терморпары, которая помещена



в кипящем слое высушиваемого материала. Регулятор 3 действует на вариатор 4 в приводе загрузочного питателя, изменяя подачу материала из буферного бункера 5 в сушилку 6. Соппротивление слоя стабилизируют с помощью изодромного регулятора выгрузки 8, воспринимающего импульс от дифманометра и воздействующего на вариатор 9 шлюзового затвора. Давление в топке 2 стабилизируют пропорциональным регулятором прямого действия. Улавливание пылевидных фракций, уносимых газовым потоком, проводят в циклоне 7.

**Ленточные сушилки** в производстве катализаторов, в основном, применяют для сушки легкосыпучих зернистых материалов — по-

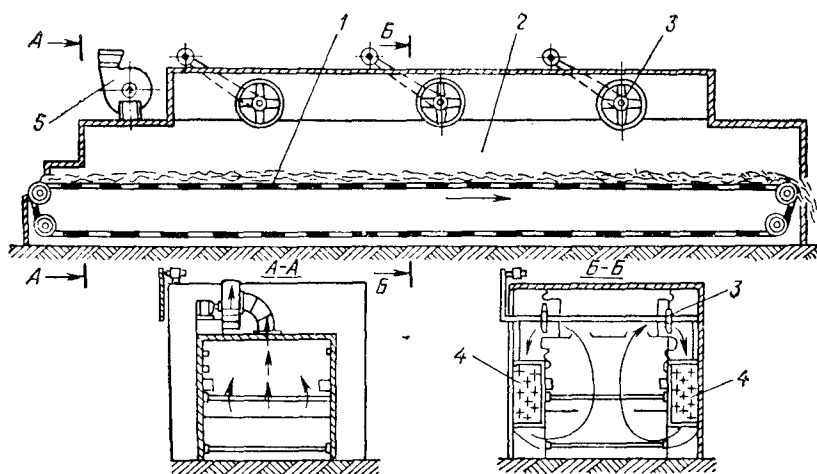


Рис. 93. Ленточная сушилка:

1 — ленточный транспортер; 2 — коридор; 3 — вентилятор циркуляционный; 4 — калорифер; 5 — вентилятор отсасывающий.

луфабрикатов, 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 прокалывания не превышает 700 °С. В производстве ряда катализаторов сушку в ленточной сушилке совмещают с пропаркой. При этом в качестве сушильного агента используют паровоздушную смесь. При сушке пастообразных материалов ленточную сушилку используют в паре с формирующим устройством, установленным перед сушилкой.

Основной узел сушилки (рис. 93) — горизонтальный ленточный транспортер 1, установленный в сушильном коридоре 2. Коридор разделен на несколько секций, в каждой из которых с помощью

вентиляторов и калориферов 4 поддерживают определенные, оптимальные для конкретного высушиваемого материала, гидродинамический и тепловой режимы. Корпус сушилки выполнен в виде длинной камеры (тоннеля) с прямоугольным поперечным сечением. Время пребывания материала в сушилке регулируют с помощью вариатора скорости перемещения ленты. Транспортные ленты изготавливают из металлической плетеной сетки, из штампованной перфорированной или пластинчатой ленты. Ширина ленты составляет 0,4—2,8 м, длина — до 50 м; скорость движения ленты — 0,05—0,5 м/мин.

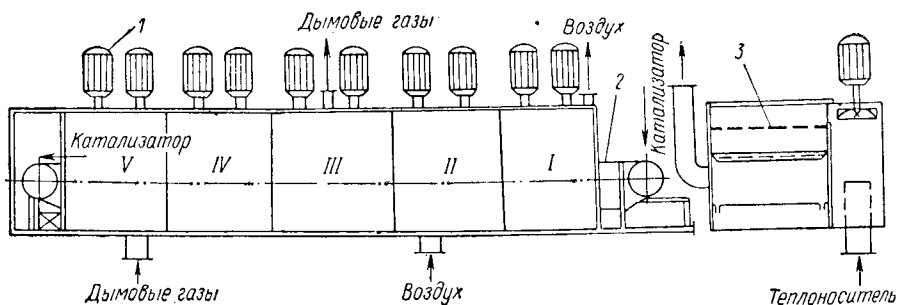


Рис. 94. Пятизонная ленточная сушилка для сушки гранулированных ванадиевых катализаторов:

I—V—зоны сушки; 1—циркуляционный вентилятор; 2—ленточный транспортер; 3—перфорированная перегородка.

В одноленточных сушилках при сушке материалов с начальной влажностью до 80% конечная влажность продукта, как правило, составляет 5—30%. В качестве сушильного агента используют воздух, топочные газы или их комбинацию, причем в первые зоны обычно подают воздух, нагретый до 60—120 °С, а в последние — дымовые газы с температурой до 150 °С. Все сушилки, применяемые в катализаторных производствах, работают с продувкой высушиваемого материала теплоносителем, причем циркуляция сушильного агента организована так, что в зонах влажного материала продувка осуществляется снизу вверх, а в зоне подсушенного продукта или снижают скорость продувки или меняют ее направление (т. е. продувают сверху вниз). Тем самым снижается возможный унос мелких частиц. Средняя интенсивность влагосъема составляет 5—30 кг/(м<sup>2</sup>·ч) при температуре сушки 90—100 °С и влагосодержании исходного высушиваемого материала 45—60%.

На рис. 94 показана ленточная сушилка для сушки гранулированных ванадиевых катализаторов ИК-1 и ИК-2, используемых для окисления сернистого ангидрида.

## Основные характеристики сушилки:

Загружаемый катализатор:	
диаметр гранулы, мм . . . . .	5
длина „, мм . . . . .	20
толщина слоя, мм . . . . .	20
влажность, р %:	
начальная . . . . .	55
конечная . . . . .	30
Производительность по влажному продукту, кг/ч . . . . .	260
Температура теплоагента, °С:	
воздуха (I и II зоны) . . . . .	55
дымовых газов (III—V зоны) . . . . .	120
Расход, м <sup>3</sup> /ч:	
воздуха . . . . .	1500
топочных газов . . . . .	2800

В ленточных сушилках (как и в других конвективных сушилках — камерных, туннельных, шахтных) начальные параметры сушильного агента оказывают на процесс значительно большее влияние, чем такие же параметры высушиваемого материала. При этом наиболее эффективным оказывается управление сушкой путем регулирования количества тепла, подводимого к сушильной установке.

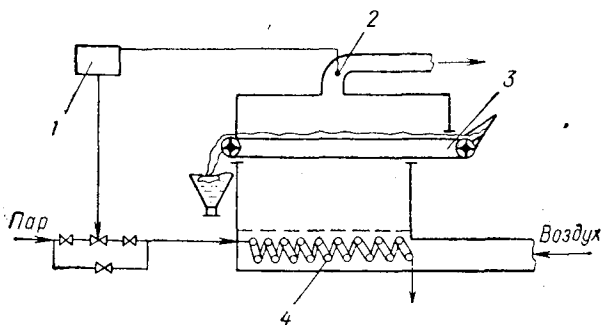


Рис. 95. Схема автоматического регулирования работы однозонной ленточной сушилки:

1 — пневматический регулятор расхода теплоносителя; 2 — термопара; 3 — ленточная сушилка; 4 — калорифер.

На рис. 95 представлена схема регулирования работы однозонной ленточной сушилки 3 с паровым калорифером 4 для нагрева сушильного агента. Импульс от термопары 2, измеряющей температуру сушильного агента на выходе из сушилки, поступает в пневматический регулятор 1, который воздействует на клапан расхода теплоносителя. Аналогичную схему можно использовать и для многозонных сушилок, если каждая зона снабжена автономным калорифером и вентилятором для подачи сушильного агента.

**Шахтные сушилки** применяют для сушки зернистых сыпучих материалов с низкими адгезионными свойствами по отношению к металлическим поверхностям, в контакте с которыми находятся

высушиваемые частицы. В производстве катализаторов применяют два типа шахтных сушилок: коробковые и с поворачивающимися пластинами.

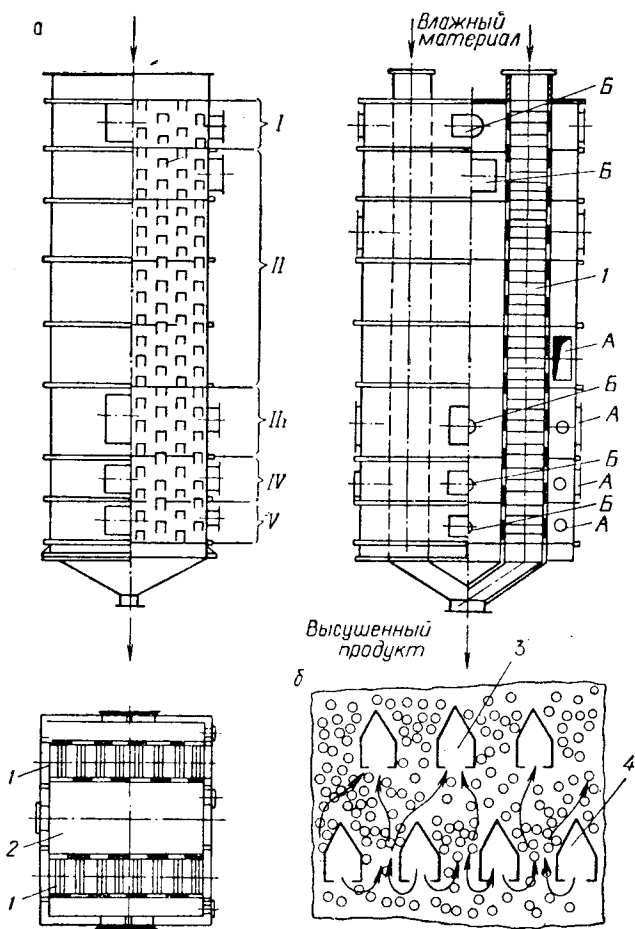


Рис. 96. Шахтная коробковая сушилка (а) и схема движения теплоносителя в ней (б):

зоны — I — подогрева; II—IV — сушки; V — охлаждения; 1 — шахта; 2 — распределительная камера; 3 — отсасывающий короб; 4 — нагнетательный короб; А и Б — выход и вход дымовых газов, соответственно.

На рис. 96 показана шахтная коробковая сушилка производительностью 500 кг/ч для сушки силикагелей.

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 5 зон. В верхней зоне происходит подогрев материала дымовыми газами, в нижней—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. 96, б. Удельный влагосъем на единицу объема шахтной сушилки невелик и в среднем составляет 25—40 кг/(м<sup>3</sup>·ч). В шахтных сушилках целесообразно во многих случаях совмещать сушку с термообработкой высушенного продукта.

В ряде производств для сушки катализаторов применяют шахтные сушилки с опрокидывающимися полками системы Строгонова и удельным влагосъемом 5—15 кг/(м<sup>2</sup>·ч). К недостаткам указанной сушилки следует отнести сложность привода для поворота пластин, частое заклинивание их, особенно при сушке материалов, склонных к слипанию.

Туннельные сушилки применяют для сушки крупнозернистых или кусковых материалов, не создающих большого внешнедиффузионного торможения процессу.

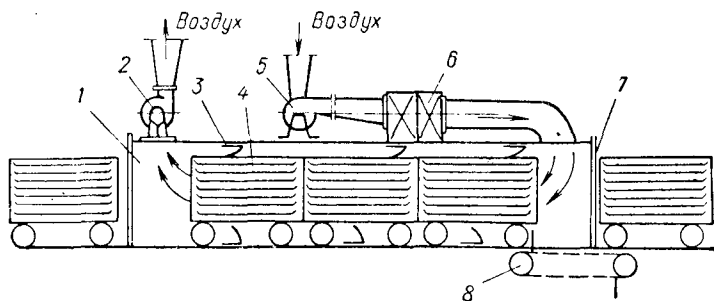


Рис. 97. Туннельная сушилка:

- 1 — туннель; 2 — отсасывающий вентилятор; 3 — диафрагма; 4 — вагонетка; 5 — нагнетательный вентилятор; 6 — калорифер; 7 — дверь; 8 — толкатель.

Сушилка (рис. 97) состоит из туннеля 1, длиной 10—70 м, в который периодически подают многополочные вагонетки 4, загруженные влажным материалом. Материал обычно засыпают в противни с толщиной засыпки 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 теплового агента необходима установка осевых вентиляторов, обладающих 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 4, 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.

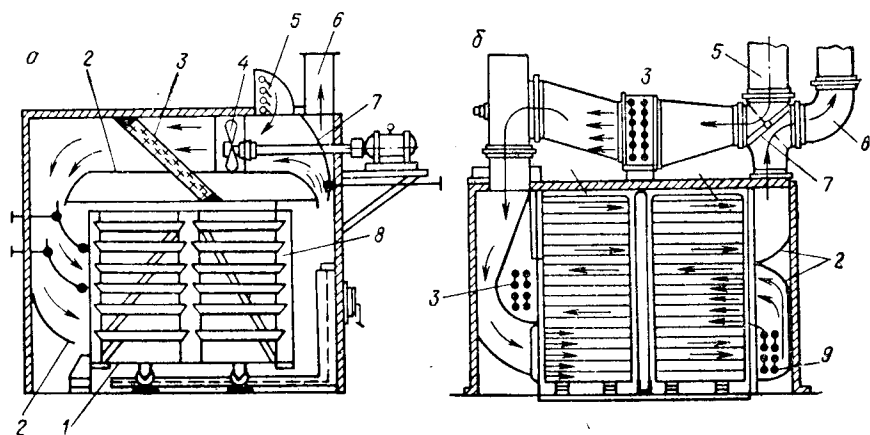


Рис. 98. Однокамерная (а) и двухкамерная с промежуточным подогревом (б) сушилки:

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.

**Камерные сушилки** периодического действия (рис. 98) находят применение в малотоннажных производствах в основном при сушке сыпучих зернистых материалов, хотя как и в туннельных, в рассматриваемых сушилках не исключена возможность высушивания и пастообразных материалов.

Влажный материал засыпают на противни, устанавливаемые на вагонетки 1 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 в камеры 8 с герметичными дверьми. Циркуляцию сушильного агента (воздуха) осуществляют с помощью вентилятора 4. Воздух нагревают в основном подогревателе 9 и двух 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 часовая производительность не превышает 30—40 кг высушенного продукта.

Следует отметить, что 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 теплового агента, скорости прохождения газа и организацией его циркуляции, а также перемешиванием материала.

Удельную поверхность материала увеличивают за счет уменьшения размеров частиц при дроблении, помоле, грануляции или за счет более качественного диспергирования 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, например, 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 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 сухого 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 повышается удельный расход сушильного агента и затраты тепла 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.

### **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 прокалке 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 сфероидальных частиц или удаления поверхностных отложений перспективно использование вращающихся барабанных печей. В качестве теплоносителя используют 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.

На рис. 99 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 X18H10T и XH35BTP. Начальная влажность катализатора составляет 30%, конечная — 0%, производительность печи 160 кг/ч; толщина наружной теплоизоляции из минерало-ватных матов — 200 мм.

**Печи с кипящим слоем.** Кипящий слой рационально применять при термообработке прочных 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 слеживания катализатора. При этом термообработку совмещают с обкаткой частиц с целью удаления механически непрочного поверхностного слоя, сглаживания острых кромок и придания частицам сфероидальной формы. Теоретические основы



работы высокотемпературных установок с кипящими слоями приведены в исследованиях [113—115]. Главным недостатком однослойных печей является повышенный расход тепла, поскольку для

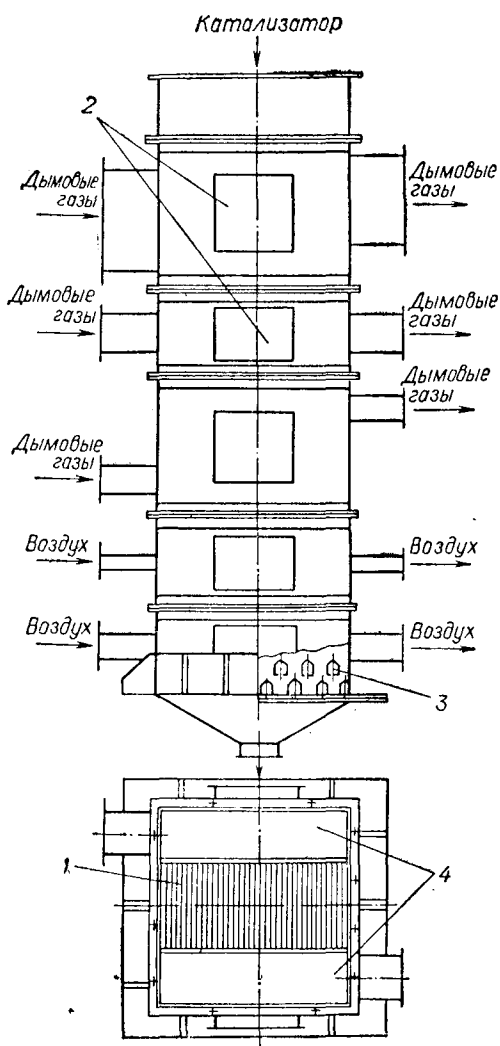


Рис. 99. Шахтная печь для термообработки ванадиевых катализаторов:

1 — шахта; 2 — лок; 3 — распределительный короб; 4 — распределительная камера.

взвешивания большинства катализаторов требуются относительно высокие линейные скорости газа. 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. 100).

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 прокалывания II и далее в зону предварительного нагрева материала. Направленное движение катализатора и регулирование времени его пребывания в каждой зоне осуществляют с помощью шибберных или перфорированных перегородок 2.

В рассматриваемом способе прокалывания газораспределительная решетка принимает основную тепло-

вую 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 [116—118]. Для работы до 800 °С используют решетки и колпачки из высоколегированных сталей. Для более высоких температур применяют решетки из жароупорных материалов (бетон, керамика), не подвергающихся короблению. Удельная тепловая нагрузка в описанной конструкции печей КС может быть доведена до 10<sup>6</sup> ккал на 1 м<sup>2</sup> решетки в 1 ч.

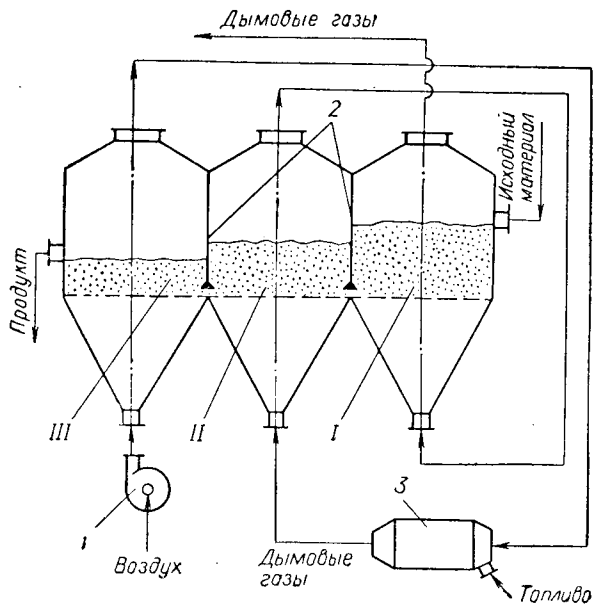


Рис. 100. Трехзонная прокаточная печь КС:  
зоны — I — подогрева; II — прокаливания; III — охлаждения; 1 — воздуходувка; 2 — шибер для регулировки перетока; 3 — топка.

С целью снижения тепловой нагрузки на газораспределительный узел весьма перспективен радиационный способ нагрева кипящего слоя излучением 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 [119, 120]. Выявлены основные достоинства таких печей — возможность псевдооживления газом с невысокой температурой, независимость подвода тепла и оживающего агента, что позволяет использовать в качестве последнего газы, химически безвредные для прокаливания материала. Перспективны и печи с комбинированным нагревом кипящего слоя радиационным излучением свода и конвективным теплообменом с горячим теплоагентом, дуваемым под решетку.

На рис. 101 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 и 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, находящийся на решетке 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, катализатор получает тепло при сжигании газа под решеткой (с одновременным разбавлением продуктов горения вторичным воздухом) и излучением свода печи, нагреваемого газовыми горелками. Носитель загружают через водоохлаждаемую течку 8. Выгрузку проводят с уровня решетки через течку 5 в кольцевую камеру охлаждения 3. Горячий прокаленный носитель охлаждают в псевдооживленном состоянии воздухом, который после нагрева подают в форкамеру.

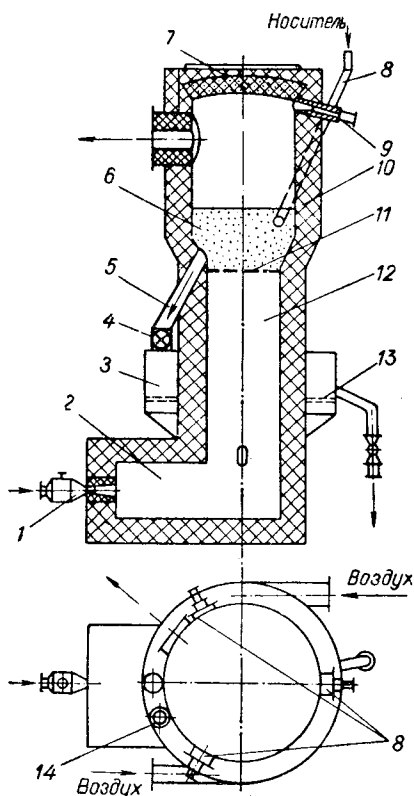


Рис. 101. Прокалочная печь с радиационно-конвективным нагревом кипящего слоя:

1 — форсунка; 2 — форкамера; 3 — камера охлаждения прокаленного продукта; 4 — питатель; 5, 8 — течки для выгрузки и загрузки катализатора, соответственно; 6 — кипящий слой; 7 — свод; 9 — горелка; 10 — футеровка; 11, 13 — решетки; 12 — корпус; 14 — штуцер для вывода воздуха.

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 прокаливания можно проводить и спекание окислов. В большинстве печей в качестве теплоносителя используют топочные газы. Однако, когда присутствие продуктов горения отрицательно сказывается на качестве катализатора или необходимо повысить содержание кислорода в зоне прокаливания, следует применять электрические прокалочные печи. При этом прокаливание может проходить в любой атмосфере.

На рис. 102 представлена туннельная прокалочная электропечь сопротивления.

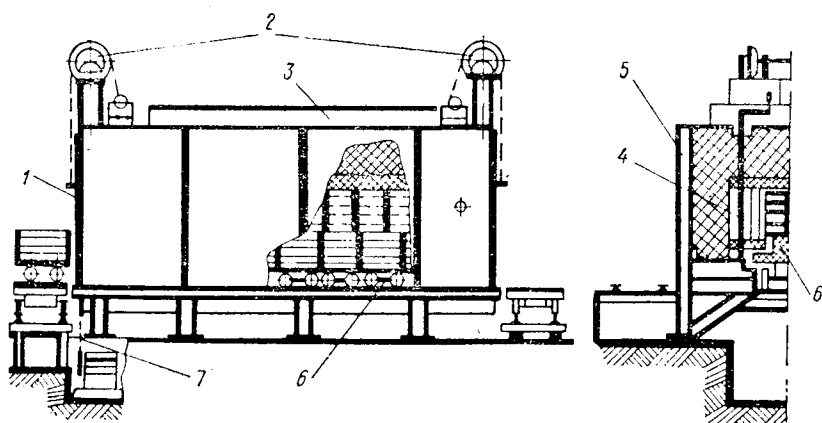


Рис. 102. Электрическая туннельная печь:

1—дверь; 2—механизм подъема дверей; 3—электрораспределитель; 4—нагревательный элемент; 5—корпус; 6—тележка; 7—механизм толкателя.

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 7 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 допустимой 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 установлены 12 селитовых стержней, соединенных по четыре в треугольник. Нагрузку и температурный режим в каждой секции регулируют с помощью трансформаторов в соответствии с технологическим регламентом. 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 окислов, а при соответствующей атмосфере и системе вентиляции — восстановление металлических активных компонентов из окислов. 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, смешения 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 величины поверхности твердых материалов зависит скорость гетерогенных химических реакций и интенсивность проведения многих операций, сопровождаемых массообменом (например, растворение, выщелачивание, спекание и др.). Действительно, скорость любого массообменного процесса описывают уравнением

$$u = kF \Delta C \quad (V. 30)$$

где  $k$  — коэффициент массопередачи;  $F$  — активная поверхность взаимодействия фаз,  $\Delta C$  — движущая сила процесса.

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  $\Delta F$  одиночного зерна исходного

материала с размером ребра  $D$  ориентировочно можно рассчитать по формуле

$$\Delta F = 6D^2 (i - 1) \quad (\text{V. 31})$$

где  $i$  — степень измельчения, равная  $D/d_3$ .

От размера частиц во многом зависит однородность смешения при подготовке различных прессовочных смесей, а также условия грануляции и таблетирования катализаторов. Конструкции, методы расчета и вопросы эксплуатации дробильно-помольного оборудования подробно рассмотрены в работах [4, 7, 8, 11, 121—128]. 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  $d_3 = 5-20$  мм;
- 2) для мелкого „ „ „  $d_3 = 0,5-5$  мм;
- 3) для тонкого „ „ „  $d_3 = 0,05-0,5$  мм.

Машины, применяемые для крупного и мелкого измельчения, называют *дробилками*, для тонкого — *мельницами*. Операции крупного дробления необходимы при производстве ряда плавящихся окисных катализаторов (например, ванадиевый катализатор для производства фталевого ангидрида, исходный окисно-железный катализатор синтеза аммиака), при подготовке крупнокускового сырья к переработке (например, для дробления силикат-глыбы при производстве алюмосиликатных катализаторов и носителей) и т. д. Наиболее часто для этих целей применяют щековые дробилки и дробилки ударного действия — молотковые, дезинтеграторы, дисмембраторы.

**Щековые дробилки** применяют для дробления высокопрочных материалов при начальной крупности кусков 30—250 мм. Степень измельчения в таких дробилках  $i = 4-8$ .

На рис. 103 представлена широко распространенная дробилка с верхней осью подвеса подвижной щеки. Исходный материал поступает сверху и раздавливается между неподвижной и подвижной щеками.

Число полных качаний щеки  $n$  (в об/мин), соответствующее максимальной производительности дробилки, можно определить по уравнению

$$n = 665 \sqrt{\frac{\text{tg } \alpha}{r}} \quad (\text{V. 32})$$

где  $\alpha$  — угол между щеками ( $15-20^\circ$ );  $r$  — длина хода щеки у разгрузочной щели, см.

Производительность дробилки (в кг/ч) равна

$$G_d = \frac{60(1-\varepsilon)d_3 r L \rho}{\operatorname{tg} \alpha} \quad (\text{V.33})$$

где  $\varepsilon$  — порозность слоя материала в зеве дробилки, равная  $0,4-0,8$ ;  $d_3$  — средний размер кусков измельченного материала, м;  $L$  — длина разгрузочной щели, м;  $\rho$  — плотность материала,  $\text{кг/м}^3$ .

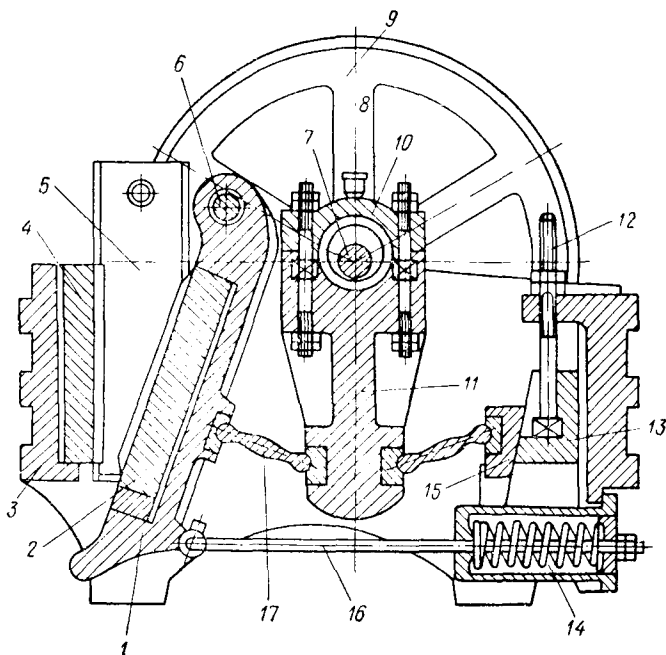


Рис. 103. Щековая дробилка:

1 — подвижная щека; 2 — бронеплита; 3 — станина; 4 — неподвижная щека; 5 — боковая плита; 6 — ось; 7 — эксцентриковый вал; 8 — маслянка; 9 — маховик; 10 — подшипник; 11 — шатун; 12 — винт; 13, 15 — ползуны; 14 — пружина; 16 — тяга; 17 — распорная плита.

Обычно для катализаторных производств нормальная производительность выпускаемых щековых дробилок значительно выше необходимой. Поэтому часто либо уменьшают число оборотов вала дробилки по сравнению с оптимальным при одновременном снижении мощности электродвигателя, либо используют дробилку периодически (только в дневную смену) при наличии буферной емкости для приема и накопления продукта. Последний способ более эффективен.

**Валковые дробилки.** Мелкое измельчение необходимо при подготовке кусковых носителей в производстве ряда смешанных и осажденных катализаторов (например, катализатор железисто-

ный КС для окисления  $\text{SO}_2$ , железохромовый — для конверсии окиси 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. 104). Степень измельчения валками с гладкой поверхностью (при работе с мягкими

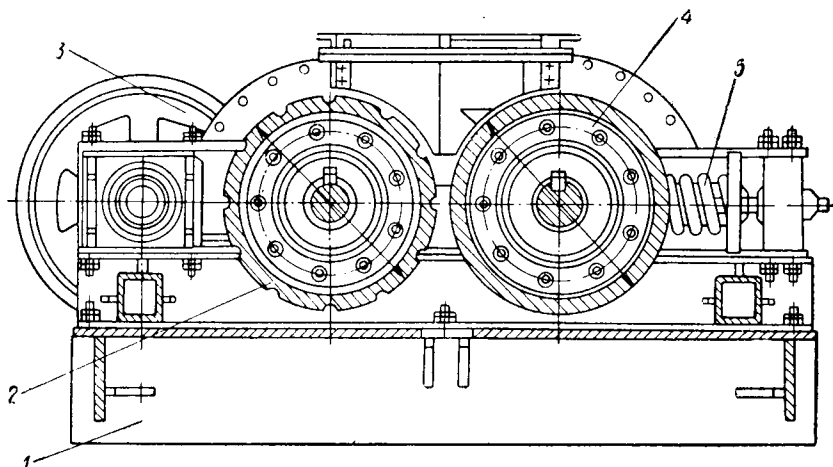


Рис. 104. Валковая дробилка:  
1—станция; 2, 4—валки; 3—шквив; 5—пружина.

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. Угловую скорость вращения ( $n$ ) валков принимают равной 70—150 об/мин.

Производительность дробилки (в кг/ч) можно оценить по формуле

$$G_d = 235 (1 - \epsilon) \rho L D d_s n \quad (V. 34)$$

где  $L$  и  $D$  — длина и диаметр валков, соответственно, м;  $d_s$  — конечный средний размер частиц, м;  $\epsilon = 0,7—0,8$ .

Отличительная особенность эксплуатации валковых дробилок — интенсивный износ валков, в среднем составляющий 10—30 г на 1 т дробленого материала. Поэтому рубашки валков изготавливают из твердых износостойчивых материалов (чугун, марганцовистая сталь).

Тонкое измельчение 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.).

**Шаровые мельницы**— наиболее распространенные машины из всех известных для тонкого измельчения материалов.

Мельница (рис. 105) представляет собой цилиндрический или цилиндро-конический пустотелый вращающийся барабан 1 с торцовыми плоскими или коническими крышками 2 и полыми опорами 4, установленными в подшипниках 3. Барабан внутри футерован сменными стальными бронеплитами. Он заполнен на 40% ме-

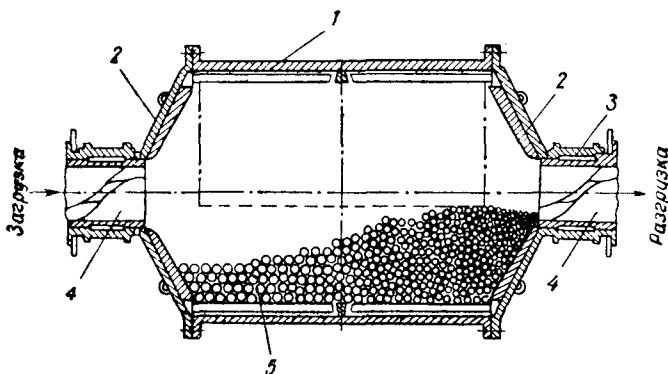


Рис. 105. Шаровая мельница:  
1—барабан; 2—конусная крышка; 3—подшипник; 4—цапфа;  
5—мелющие тела.

лющими 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 и степени заполнения барабана мелющими телами. Оптимальную скорость барабана  $n$  (об/мин) рассчитывают по формуле:

$$n = \frac{32}{\sqrt{D_6}} \quad (V. 35)$$

где  $D_6$  — диаметр барабана, м.

Мощность  $N$  (в кВт), потребляемая шаровой мельницей, равна

$$N = 7 \cdot 10^3 G_{\text{ш}} \sqrt{D_6} \quad (\text{V. 36})$$

где  $G_{\text{ш}}$  — масса шаров, кг.

### Грохоты

Грохоты применяют для разделения сыпучих материалов по фракционному составу. В катализаторных производствах разделению грохочением подвергают как продукты, поступающие на переработку, так и готовые катализаторы. При этом в одних случаях разделяют катализатор по размерам частиц, в других — отсеивают «крошки» или разрушенные частицы от основной массы товарного продукта. Основным элементом грохота являются сита, установленные в определенной последовательности.

В катализаторных производствах нашли применение *плоские качающиеся грохоты на пружинящих опорах*, а также *эксцентрикковые и инерционные виброгрохоты*. При работе грохота на наклонных пружинящих стойках частицы определенной крупности отделяются при движении материала относительно поверхности сита за счет подбрасывания частиц при асимметричном движении рамы или вследствие ее наклона по отношению к горизонтальной плоскости. В эксцентрикковых (гирационных) грохотах при вращении эксцентрикового вала короб с ситами совершает качательное движение по окружности с амплитудой, равной эксцентриситету вала. При этом материал перемещается по наклонным ситам в направлении разгрузки.

Производительность грохотов ( $V$ , м<sup>3</sup>/ч) зависит от площади сита ( $S$ , м<sup>2</sup>), содержания нижнего продукта в исходном материале ( $a$ , %), размера отверстия сита ( $d_c$ , мм) и определяется по формуле

$$V = AS (55 - a) (60 + b) \sqrt{d_c} \quad (\text{V. 37})$$

где  $A$  — опытный коэффициент, зависящий от свойств материала;  $b$  — содержание в нижнем продукте зерен с размером меньше половины отверстия сита, %.

### Смесители сыпучих и пастообразных материалов

Твердые продукты смешивают в процессе приготовления шихты при производстве смешанных катализаторов, а также для подготовки пресс-порошков перед таблетированием.

Качество смешения оценивают по уравнению (IV. 52) или по коэффициенту неоднородности  $B$  [9]

$$B = \frac{100}{C_0} \sqrt{\frac{\sum_1^i (C_i - C_0)^2 n_i}{n - 1}} \quad (\text{V. 38})$$

где  $C_0$  — концентрация одного из компонентов при идеально равномерном распределении, вес. %;  $C_i$  — концентрация этого компонента в пробах, вес. %;  $n$  — число проб.

Обычно  $B$  определяют по компоненту с наименьшей весовой 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 предельной величиной 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  $B_{пр} = 2\%$  [129].

Смешение осуществляют за счет создания в смесителе отдельных циркуляционных потоков сыпучих веществ с перекрещивающимися траекториями. Для перемешивания сыпучих материалов применяют как смесители периодического, так и непрерывного действия [129—134]. 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  $\tau$ .

Часовую массовую производительность можно рассчитать по формуле

$$G = 60 \frac{v_6 \varphi \rho_{нас}}{\tau} \quad (V. 39)$$

где  $v_6$  — объем барабана, м<sup>3</sup>;  $\varphi$  — коэффициент заполнения, равный в среднем 0,4;  $\rho_{нас}$  — насыпная плотность смешанного продукта, кг/м<sup>3</sup>;  $\tau$  — длительность смешения для достижения заданной однородности продукта, определяемая экспериментально, мин.

Конструкция смесителей периодического действия с кипящим слоем принципиально не отличается от конструкций аналогичных аппаратов для сушки зернистых материалов (см. рис. 89). 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 (V. 27) — (V. 29). 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.

Лопастные или шнековые смесители непрерывного действия отличаются от соответствующих периодически действующих конструкций лишь значительно большей длиной. Устройство смесителя

непрерывного действия показано на рис. 106. Машины такого типа снабжены одним или двумя лопастными перемешивающими роторами диаметром до 600 мм и имеют длину до 6 м.

При заданной длительности перемешивания длину одновального шнекового смесителя (в м) можно определить по формуле:

$$L = 1,5\pi (D - d_B) \sin \alpha \cos \alpha n \tau \quad (V. 40)$$

Для двухвальных машин при встречном вращении шнеков расчет ведут по уравнению:

$$L = 1,5\pi (D - d_B) \sin \alpha \cos \alpha (n_1 - n_2) \tau \quad (V. 41)$$

Здесь  $D$  и  $d_B$  — диаметры шнека и вала шнека соответственно, м;  $\alpha$  — средний угол наклона винтовой линии;  $n_1$  и  $n_2$  — угловая скорость вращения валов, об/мин.

Для расчета длины лопастных смесителей в уравнения (V. 40) и (V. 41) следует ввести коэффициент сплошности  $k$  винтовой поверхности, равный 0,4—1,0. Производительность смесителя составляет 2—10 т/ч при потребляемой мощности до 15 кВт. Приблизительный расчет производительности (кг/ч) проводят по формуле:

$$G = 15\rho_{\text{нас}} k \pi^2 D^2 \left( \frac{D - d}{2} \right) \times \sin \alpha \cos \alpha (n_1 - n_2) \quad (V. 42)$$

Промышленность выпускает свыше 15 типов смесителей. Эффективность их работы оценивают:

1) удельной производительностью, измеряемой съемом готовой смеси с 1 м<sup>3</sup> внутреннего объема смесителя [(м<sup>3</sup>/(ч·м<sup>3</sup>)] или приходящейся на 1 м<sup>2</sup> занимаемой производственной площади [м<sup>3</sup>/(ч·м<sup>2</sup>)];

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. 21 [129].

Для подготовки и обработки паст с незначительной вязкостью (до 200—400 П) используют различные тихходные мешалки с подвижными чашами (дежами). На рис. 107 представлена характерная конструкция смесительного аппарата с якорной мешалкой.

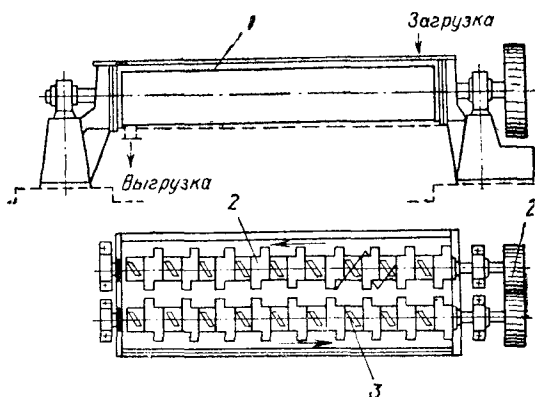


Рис. 106. Горизонтальный лопастной прямоточный смеситель непрерывного действия:  
1 — корыто; 2 — привод; 3 — ротор.

Технико-экономические показатели смесителей

Смеситель	Удельная производительность		Удельные энергозатраты, кВт·ч/т	Коэффициент неоднородности, %	Назначение смесителя
	м <sup>3</sup> /(ч·м <sup>2</sup> )	м <sup>3</sup> /(ч·м <sup>3</sup> )			
Периодического действия					
Цилиндрический барабанный	0,04—0,15	0,16—0,65	3,0—11,6	20—22	Для грубого смешения высокоабразивных материалов с хорошей сыпучестью
Конический барабанный	0,05—0,12	0,22—0,65	2,2—6,7	10—18	
Бицилиндрический	0,06—0,07	0,32—0,65	2,7—5,3	10—15	То же при необходимости частой чистки смесителя
Биконический	0,07—0,12	0,32—0,6	2,7—5,5	6—12	
Червячно-лопастной	0,22	1,6	12—17	12—14	Для грубого смешения малосыпучих материалов с увлажнением
Смесительные бегуны	0,17—0,33	—	0,5	4—14	Для приготовления плотных сыпучих масс с малым содержанием воздуха
Шнековый со взвешенным слоем	5	3	—	—	Для высококачественного смешения легких малоабразивных сыпучих материалов
Лопастной со взвешенным слоем	3,3	1,7	3—5	2,5—6	То же при необходимости частой чистки смесителя
Непрерывного действия					
Вибросмеситель ВС-200Н	1,6—2,2	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	Для грубого смешения с увлажнением
Червячно-лопастной двухвалковый	1—2	5—10	0,8—1,2	15	То же

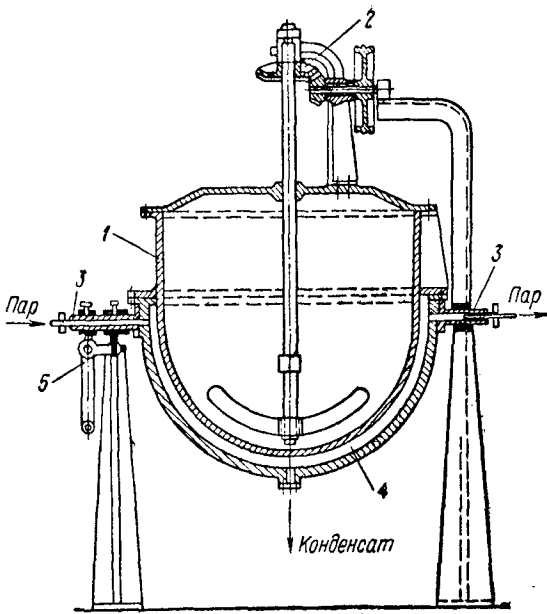


Рис. 107. Смеситель с якорной мешалкой и поворотной чашей для пастообразных материалов:  
 1—чаша (дежа); 2—привод; 3—полая цапфа; 4—паровая рубашка; 5—механизм поворота чаши.

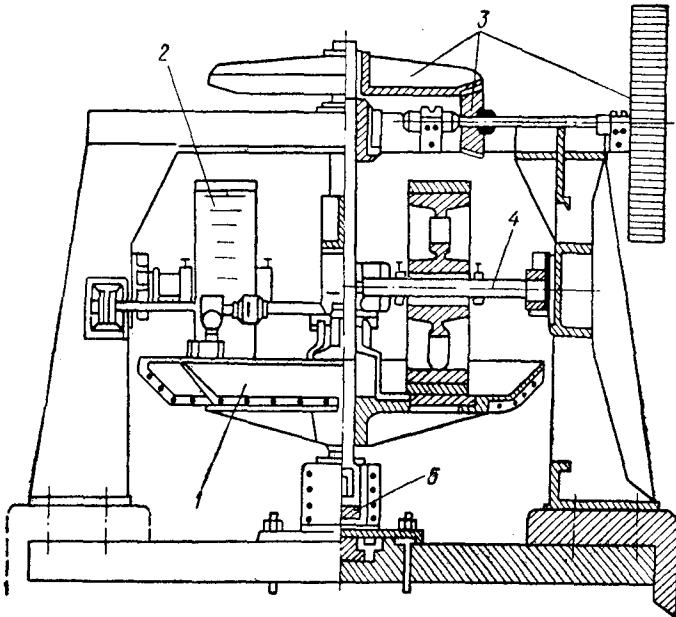


Рис. 108. Смесительные бегуны для обработки густых катализаторных масс:  
 1—чаша; 2—катки; 3—элементы привода; 4—ось катков; 5—подпятник.

Для перемешивания паст средней вязкости [132, 133] можно применять *мешатели периодического действия*, в которых выгрузку паст проводят механизированным опрокидыванием корпуса или через нижний спусковой клапан. Перемешивающими органами служат Z-образные лопасти, вращающиеся со скоростью 20—40 об/мин. Аппараты-мешатели выпускают емкостью от 100 до 1000 л. Перемешивание и подготовку густых паст (например, при введении пластификаторов и других добавок в катализаторную массу перед формовкой) часто проводят в смесительных бегунах (рис. 108). Исходную массу загружают во вращающуюся чашу 1 с диаметром 1—2 м и скоростью вращения 15—20 об/мин. Перемешивание обеспечивают катки 2, вращающиеся вокруг оси 4 при движении чаши 1. Вес катков составляет обычно не менее 1 т. Смещение в бегунах часто совмещают с измельчением.

### Машины для формовки и грануляции

Формовка и грануляция служат для получения контактной массы в виде зерен с определенными размерами и формой, обеспечивающими необходимые кинетические параметры проведения каталитического процесса (скорость, избирательность) при допустимых энергетических затратах на продавливание реагентов через слой катализатора. 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. Часто мелкозернистый материал, полученный после помола, используют для приготовления пресс-порошков перед таблетированием. Катализаторы микросферической формы получают также путем сушки суспензий на распылительных сушилках [133, 134]. Для выпуска катализаторов правильной геометрической формы применяют различные формовочные машины и устройства. Несмотря на многообразие конструктивного оформления, в основу работы этих машин положен один из следующих способов формования: коагуляция, обкатка, выдавливание (экструзия) и прессование. Вопросы проведения коагуляции и конструктивного оформления процесса достаточно подробно рассмотрены на примере производства алюмосиликатных катализаторов и носителей в гл. IV, а также в работах [35, 135—137].

Простейшей машиной для получения частиц сферической формы является дисковый гранулятор (рис. 109).

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. При вращении диска гранулируемый материал закатывается в шарики, причем их размер обусловлен скоростью вращения и наклоном диска. Наклон регулируют с по-

мошью винтового механизма 4. Конструкция гранулятора позволяет получать шарики диаметром 0,3—5 мм [35, 138].

В машинах экструзионного типа формовку проводят выдавливанием влажной катализаторной массы через отверстия формующей головки. По принципу создания давления, необходимого для экструзии, различают *шнековые* (червячные) и *гидравлические* машины. Последние вследствие относительной сложности получения непрерывного цикла выдавливания массы в катализаторных производствах нашли меньшее применение.

Главным рабочим органом шнековой машины (рис. 110) является массивный винт (шнек, червяк), заключенный в стальной цилиндр. Исходный влажный пастообразный материал поступает из бункера загрузочного устройства 6, захватывается лопастями шнека 1 и, продвигаясь вдоль цилиндра 2, создает в полости головки 4 давление, необходимое для продавливания пасты через мундштук 5. В некоторых формовочных машинах может

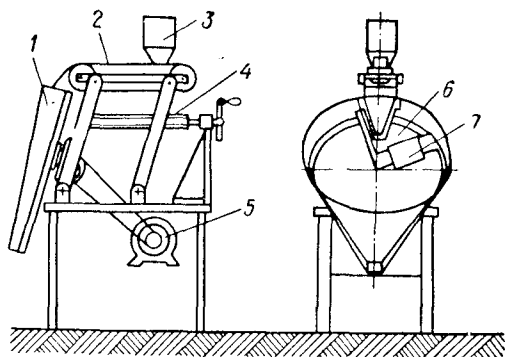


Рис. 109. Дисковый гранулятор:

1—кожух диска; 2—ленточный питатель; 3—бункер; 4—винтовой механизм регулировки наклона диска; 5—привод; 6—диск; 7—разгрузочная точка.

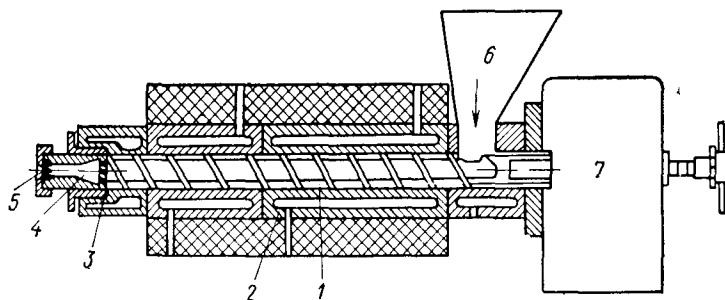


Рис. 110. Шнековая (червячная) формовочная машина:

1—шнек; 2—цилиндр; 3—дрессельная решетка-фильтр; 4—головка; 5—мундштук; 6—загрузочное устройство; 7—привод.

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.

Шнековый пресс-формователь с гранулятором М-105 используют в производстве катализатора конверсии метана, а также



экструзионной формовки алюмоокисных и других катализаторных паст с пределом прочности на сдвиг не более  $5 \text{ н/см}^2$ . При этом можно получить гранулы диаметром 10 и длиной 14 мм. Машина состоит из загрузочного устройства, шнекового пресса и гранулятора с ножевым съемом. Скорость вращения шнека составляет 15—67 об/мин. Регулирование числа оборотов — бесступенчатое

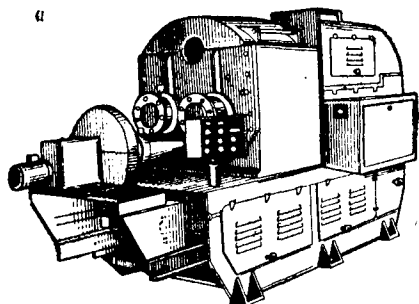
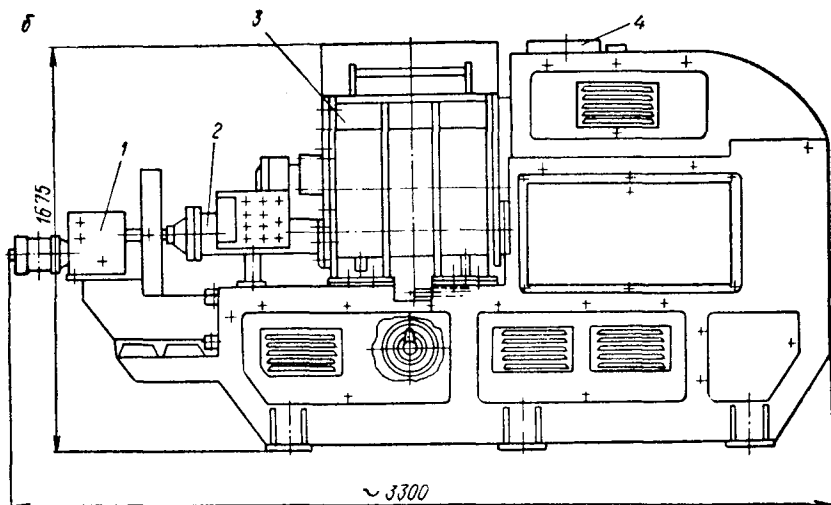


Рис. 111. Общий вид (а) и схема (б) сушильно-формовочной машины СФМК-100:

1—гранулятор; 2—формующий шнек; 3—смеситель с паровым обогревом; 4—загрузочное устройство.



с помощью цепного вариатора. Приводы шнека и загрузочного устройства — индивидуальные. Нож для резки прутков и транспортер для перемещения тары с катализатором смонтированы на грануляторе и имеют привод от одного электродвигателя. Детали пресса и гранулятора, соприкасающиеся с формируемой массой ГИАП-3, изготовлены из легированной коррозионностойкой стали. Производительность машины по исходной массе составляет 150—200 кг/ч.

На рис. 111 представлена конструкция сушильно-формовочной машины СФМК-100 для формовки гранул из чистой или промотированной солями пасты гидроокиси алюминия с влажностью 76—84%, а также для использования в производстве алюмоокисных 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. Емкость смесителя составляет 300 л, его рабочие органы — также Z-образные лопасти. При перемешивании пасты происходит ее подсушка за счет обогрева смесительной камеры паром. В нижней части смесителя размещен формирующий шнек 2 диаметром 90 мм, позволяющий получать жгуты цилиндрической формы. Скорость вращения шнека регулируют в пределах от 7,4 до 33 об/мин. Гранулятор снабжен струнным срезающим устройством. Производительность машины по исходной массе равна 100 кг/ч. Ее габаритные размеры составляют 3300×1500×1675 мм, масса — ~3 т. Все основные узлы машины смонтированы на общей станине и снабжены индивидуальными электроприводами.

Одним из наиболее распространенных методов формовки гранул катализатора является прессование (таблетирование) порошков на таблеточных машинах с получением таблеток различной формы и размеров. Учитывая, что таблетированность порошков зависит от многих факторов (влажность, форма зерен, гранулометрический состав, наличие связующих добавок и пр.), перед прессованием обычно подготавливают прессовочную смесь, рассеивают порошки для получения оптимального фракционного состава, дополнительно измельчают крупные частицы, смешивают их с пластификаторами и другими добавками, увлажняют или подсушивают и пр. Многие машины и аппараты для таких целей рассмотрены выше.

Часто перед формовочным оборудованием устанавливают машины, предназначенные для уплотнения плохосыпучих мелкодисперсных порошков. Уплотнение целесообразно проводить в две стадии, включающие предварительное обезгаживание материала и подпрессовку его при помощи жестких вращающихся валков. На рис. 112 представлена схема одного из устройств для уплотнения порошков [139].

Из бункера исходный материал попадает на полые секторные барабаны 2 системы предварительного уплотнения. Перфорированная поверхность 3 барабанов покрыта слоем фильтрующей ткани 4.

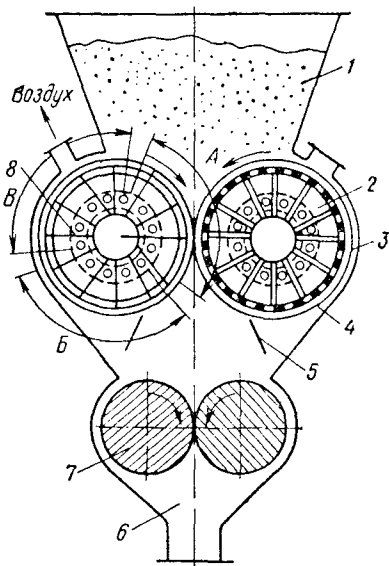


Рис. 112. Устройство для уплотнения тонкодисперсных порошков: 1 — бункер; 2 — секторный барабан; 3 — перфорированная поверхность; 4 — ткань; 5 — нож; 6 — тещка; 7 — вальцы; 8 — распределительное устройство.

Секторы барабанов посредством распределительного устройства 8 связаны с системой 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 за счет 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 100—150 мм рт. ст. проводят отдувку 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 скорости вращения 6—10 об/мин производительность уплотнителя составляет 400—600 кг/ч. Степень уплотнения зависит от дисперсности порошка и в среднем равняется 30—100%. В некоторых конструкциях машин возможно проведение уплотнения и грануляции с получением продукта в виде крошки.

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 непрерывно действующие. Независимо от конструкции перечисленных разновидностей машин, прессование осуществляют лишь в двух вариантах — с односторонним или двухсторонним приложением усилий. Схемы прессования и эпюры давления представлены на рис. 113.

При одностороннем прессовании уплотнение достигается за счет 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 ( $p_v$ ) превышает силу давления на нижний пуансон ( $p_n$ ) на величину сил трения таблетки о стенки матрицы. Удельное давление на верхнюю часть таблетки ( $q_v$ ) на 15—20% больше, чем на нижнюю, а боковое давление ( $q_{б.д}$ ) переменное по высоте и уменьшается сверху вниз. Соответственно уменьшается и прочность таблетки. При двухстороннем прессовании оба пуансона движутся одновременно навстречу друг другу, т. е.  $p_v = p_n$  и  $q_v = q_n$ . Плотность и прочность таблетки незначительно понижается в середине. Для получения достаточной прочности таблетки необходимые усилия 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 [9, 140—149].

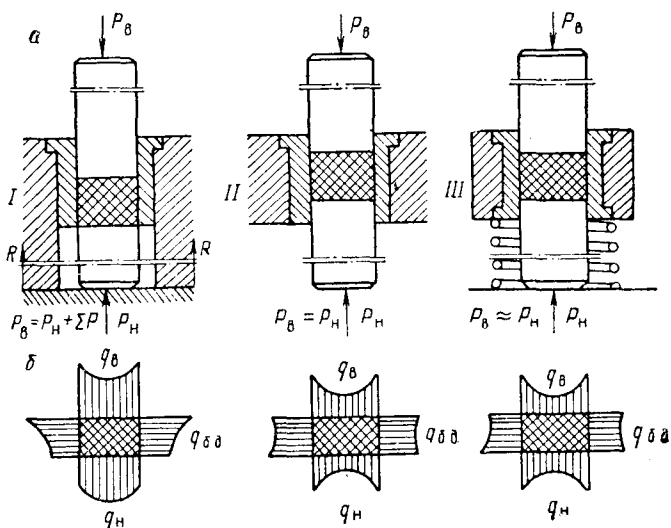


Рис. 113. Схема прессования (а) и эпюры давления (б):  
I—одностороннее прессование; II—двухстороннее прессование;  
III—двухстороннее прессование в плавающей матрице.

В малотоннажных производствах применяют кривошипно-шатунные машины одностороннего прессования. Более широкое применение находят механические вертикальные многопуансонные машины с ротационным столом, кулачковым механизмом привода и двухсторонним прессованием. Ротационные машины обладают большей производительностью. 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

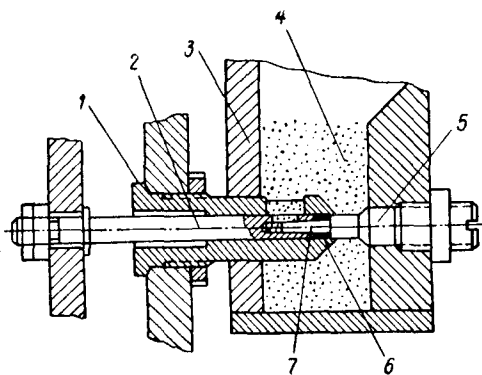


Рис. 114. Узел прессования машины конструкции УНИХИМ для получения таблеток кольцеобразной формы:

1—матрица; 2—подвижный пуансон; 3—лоток; 4—порошок; 5—неподвижный пуансон; 6—зона прессования; 7—игла неподвижного пуансона.

перемещения относительно друг друга. Каретка совершает возвратно-поступательные движения в горизонтальной плоскости. Узел прессования представлен на рис. 114.

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 2 останавливаются, а матрицы 1 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 пуансона 5. Полученные таблетки имеют кольцеобразную форму с диаметром кольца до 12 мм.

Основные характеристики машины:

Производительность, табл/ч . . . . .	90 000
Мощность электродвигателя, кВт . . . . .	4,5
Габаритные размеры, мм . . . . .	1520×1620×1360
Вес, кг . . . . .	920

В ротационных таблеточных машинах (рис. 115) комплекты прессующих пуансонов 9, 11 расположены вертикально по окружности над столом 10 и под ним. Ротор, включающий стол 10 и прессинструмент, установленный в верхнем 7 и нижнем 12 направляющих дисках, вращается вокруг общего центрального вала. Возвратно-поступательное движение пуансонов 9, 11, 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 не менее 30 матриц и столько же пар прессующих пуансонов. 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, разгрузочными 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 прием-

ник 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

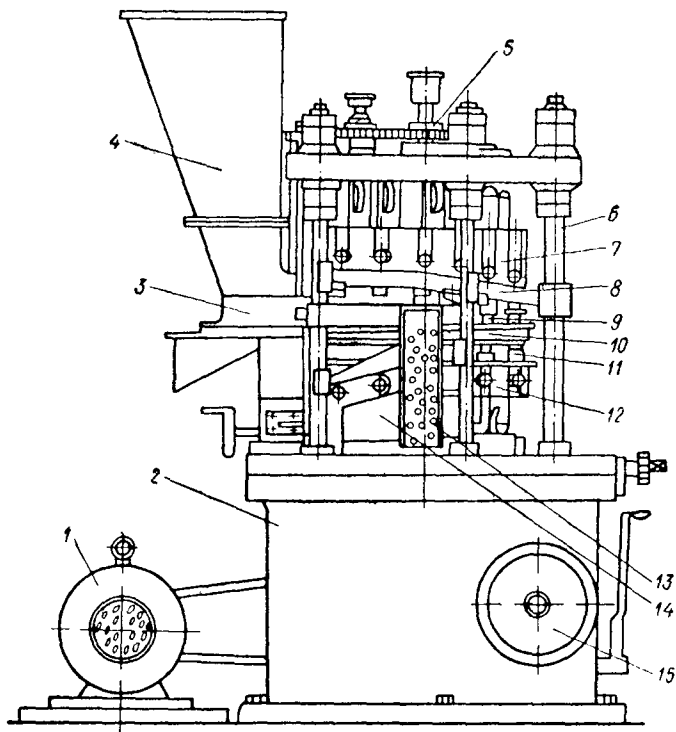


Рис. 115. Таблеточная ротационная машина:

1—электродвигатель; 2—станина; 3—приемник с вибропитателем; 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.

многих конструкциях машин устанавливают механические, гидравлические или гидропневматические компенсаторы давления с выводом регистрирующего манометра на пульт управления.

При необходимости достижения больших усилий прессования используют таблеточные машины с прессующими неподвижными копирами 1, 19 (рис. 116). 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 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 117).

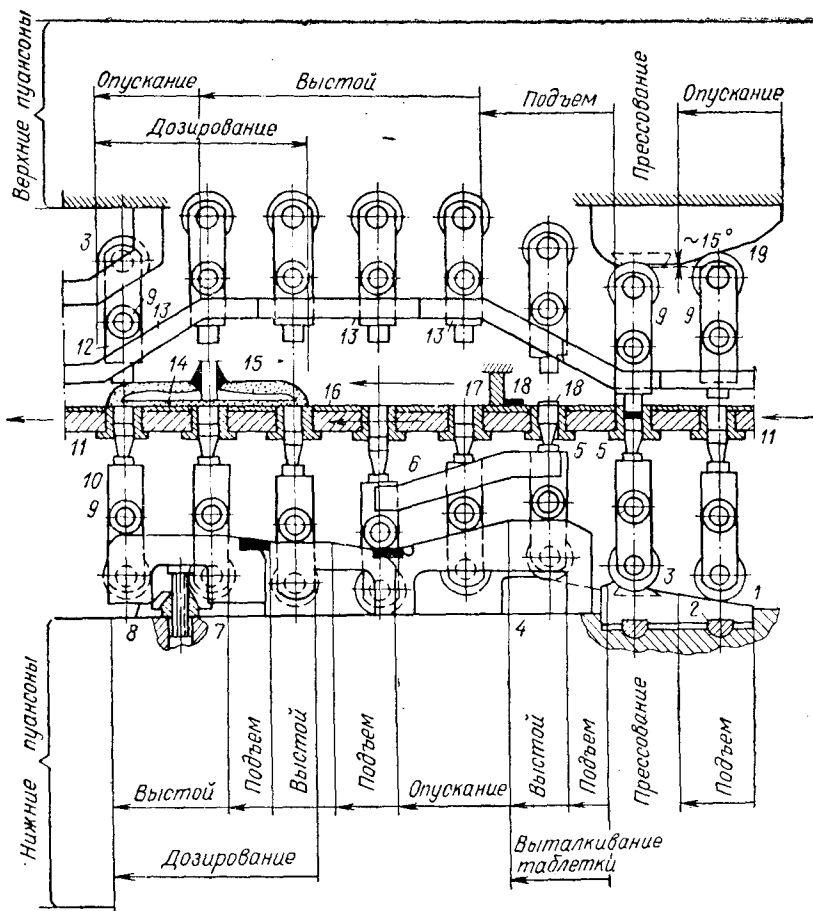


Рис. 116. Развернутая схема работы таблеточной машины с неподвижным прессующим копиром:

1, 19—прессующие копиры; 2—регулятор усилия прессования; 3, 9—торцевые и боковые ролики; 4—копир-выталкиватель; 5—матрица; 6, 13—направляющие копиры; 7—регулятор дозировки; 8—копир участка загрузки; 10, 12—пуансоны; 11—ротор; 14—ворошитель; 15—приемник пресс-порошка; 16—облицовка ротора; 17—упор для сбора таблетки; 18—таблетка.

В различных катализаторных производствах нашли применение отечественные машины типа Б001 Б производительностью 96 000 табл./ч, РТМ-28 (20 000—30 000 табл./ч) и ТП-40 (70 000—80 000 табл./ч).

Относительно невысокая производительность, отсутствие устройства для фиксации усилия прессования, сложность настройки ма-

шины на оптимальную скорость вращения ротора, трудоемкость текущего обслуживания машины (в частности, смазки основных

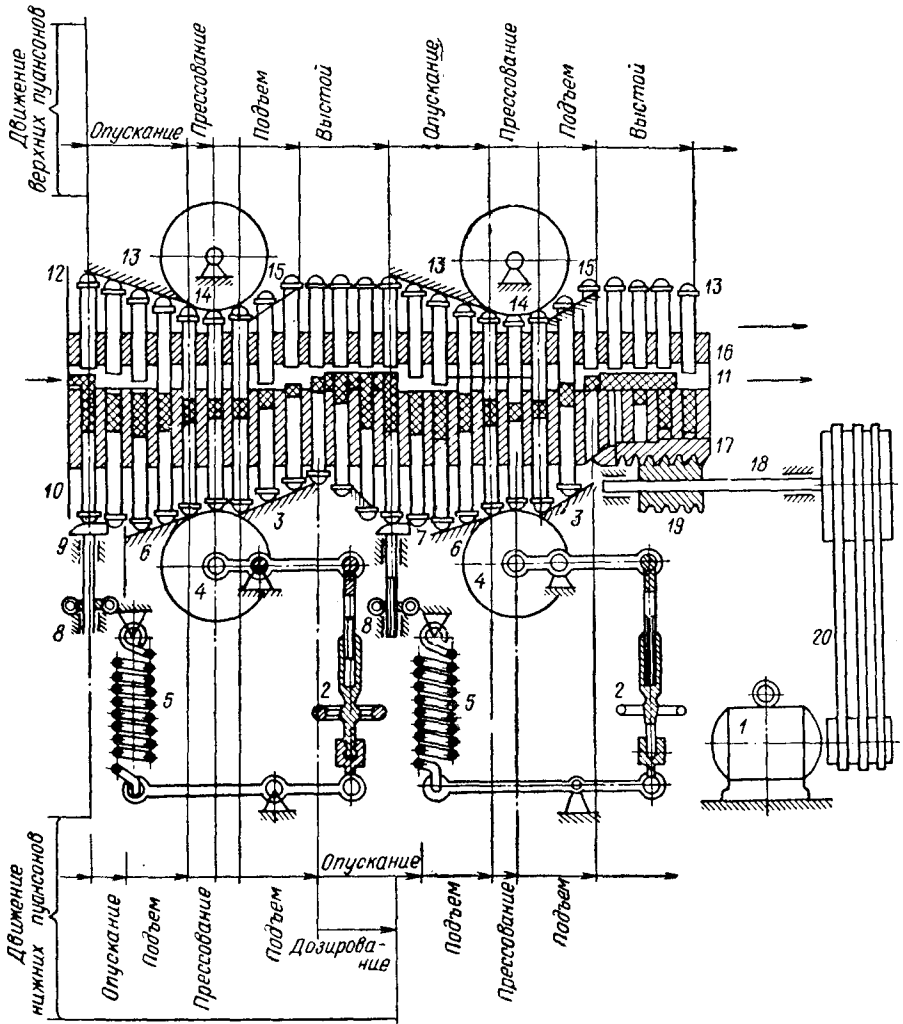


Рис. 117. Развернутая схема работы ротационной машины двойного действия с прессующим роликом:

1 — электродвигатель; 2 — маховичок регулятора давления; 3, 15 — копиры выталкивателя; 4, 14 — прессующие ролики; 5 — пружина; 6, 13 — копиры для подпрессовки; 7, 9 — дозирочные копиры; 8 — маховичок регулятора высоты таблетки; 10, 12 — пуансоны; 11 — распределитель порошка и упор для сталкивания таблеток; 16 — ротор; 17 — червячный венец; 18 — вал; 19 — червяк; 20 — клиноременная передача.

узлов) обусловили необходимость создания более совершенной высокопроизводительной машины 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
Скорость вращения ротора, об/мин . . . . .	12—36
Прессующие пуансоны, пары . . . . .	45
Производительность машины, табл/ч . . . . .	65 000—194 000

Для прессования применяют одноштемпельный инструмент.

Из таблеточных машин иностранного производства для прессования таблеток катализатора подходят следующие: «551» фирмы Стокс (США), «Rotapress» фирмы Мажести (Англия), NRD фирмы Килиан (ФРГ), В2М/S-S — фирмы Хорн (ФРГ), «Hanseaten Perfecta» фирмы В. Фетте (ФРГ), НТ-ДЗ фирмы Хага (Япония) и ряд других. Все эти машины обладают высокой производительностью, достигающей 300 000 табл/ч. На многих из них применяют многоштемпельный пресс-инструмент.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической промышленности, Изд. «Химия», 1971.
2. РТМ 144—66. Аппараты с перемешивающими устройствами вертикальные. Перемешивающие устройства механические, Изд. комитета стандартов мер и измерительных приборов, 1969.
3. Генкин А. Э., Оборудование химических заводов, Изд. «Высшая школа», 1970.
4. Козулин Н. А., Горловский И. А., Оборудование лакокрасочных заводов, изд. «Химия», 1968.
5. Плановский А. Н., Гуревич Д. А., Аппаратура промышленности органических полупродуктов и красителей, Изд. «Химия», 1961.
6. Беркман Б. Е., Основы технологического проектирования производств органического синтеза, Изд. «Химия», 1970.
7. Макаров Ю. И., Генкин А. Э., Технологическое оборудование химических и нефтегазоперерабатывающих заводов, Изд. «Машиностроение», 1969.
8. Фарамазов С. А. Ремонт и монтаж оборудования химических и нефтеперерабатывающих заводов, Изд. «Химия», 1971.
9. Козулин Н. А., Шапиро А. Я., Гавурина Р. К., Оборудование для производства и переработки пластических масс, Изд. «Химия», 1963.
10. Эмирджанов Р. Т., Основы технологических расчетов в нефтепереработке, Изд. «Химия», 1965.
11. Судариков Б. Н., Раков Э. Г., Процессы и аппараты урановых производств, Изд. «Машиностроение», 1969.
12. Кемпбелл Д. П., Динамика процессов химической технологии, перев. с англ., Изд. «Химия», 1965.
13. Беркман Б. Е., Хим. пром., № 8, 3 (1964).
14. Рейхсфельд В. О., Еркова Л. Н., Оборудование производств основного органического синтеза и синтетических каучуков. Изд. «Химия», 1965.
15. Мухленов И. П. и др., Общая химическая технология. Изд. «Высшая школа», 1970.
16. Левеншпиль О., Инженерное оформление химических процессов, под ред. М. Г. Слинько, Изд. «Химия», 1969.
17. Вэйлас С., Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов, под ред. П. А. Семенова, Изд. «Химия», 1967.

18. Крамерс Х., Вестертерп К., Химические реакторы, расчет и управление ими, изд. «Химия», 1967.
19. Сб. «Химическое машиностроение», вып. 61. Вопросы исследования и конструирования каталитического оборудования, под ред. В. И. Бойко, изд. НИИхиммаш, 1972.
20. Дудников Е. Г., Балакирев В. С., Кривсунов В. Н., Цирлин А. М., Построение математических моделей химико-технологических объектов, Изд. «Химия», 1970.
21. Френкс Р., Математическое моделирование в химической технологии, Изд. «Химия», 1971.
22. Кафаров В. В., Основы массопередачи, Изд. «Высшая школа», 1962.
23. Холланд Ф., Чапман Ф., Химические реакторы и смесители для жидкофазных процессов, Изд. «Химия», 1973.
24. Вукалович М. П., Новиков Н. И., Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1955.
25. Литвин А. М. Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1956.
26. Эмирджанов Р. Т., Примеры расчетов нефтезаводских процессов и аппаратов, Азнефтеиздат, 1956.
27. Соколов Е. Я., Тепловые сети, Госэнергоиздат, 1956.
28. Фридман Б. Э., Гидроэлеваторы, Машгиз, 1960.
29. Комаровский Б. Д., Автоматические приборы, регуляторы и управляющие машины, Изд. «Машиностроение», 1968.
30. Арутюнов О. С., Датчики состава и свойств вещества, Изд. «Энергия», 1966.
31. Прусенко В. С., Пневматические регуляторы, Изд. «Энергия», 1966.
32. Лемберг М. Д., Пневмоавтоматика, Госэнергоиздат, 1961.
33. Дианов В. Г., Технологические измерения и контрольно-измерительные приборы химических производств, Изд. «Химия», 1973.
34. Stilwell, Ind. Eng. Chem., 49, № 2, 245 (1957).
35. Иоффе И. И., Письмен Л. М., Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», 1972.
36. Сальков В. Я., Мухленов И. П., Добкина Е. И., сб. «Исследования в области неорганической технологии», Изд. «Химия», 1972.
37. Аппараты выпарные, трубчатые, вертикальные общего назначения, изд. ЦИНТИхимнефтемаш, 1965.
38. Беркман Б. Е., Герулайтис Ю. Н., сб. «Автоматизация химических и коксохимических производств», Госметаллургиздат, 1958.
39. Исламов М. Ш., «Печи химической промышленности», Изд. «Химия», 1969.
40. Справочник по обогащению полезных ископаемых, т. III, Госметаллургиздат, 1952.
41. Сгустители одноярусные, ГОСТ 10876—64.
42. Батунер Л. М., Федоров К. С., Методы расчета промывки осадков, Оборонгиз, 1939.
43. Поваров А. И., Гидроциклоны, Госгортехиздат, 1961.
44. Акопов М. Г., Основы обогащения углей в гидроциклонах, Изд. «Недра», 1967.
45. Измайлова А. Н., Козулин Н. А., Гидродинамические и теплообменные процессы в химической аппаратуре, Изд. «Машиностроение», 1967.
46. Жевноватый А. И., Романков П. Г., Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. XXXIX, Госхимиздат, 1957, стр. 174.
47. Малиновская Т. А., Разделение суспензий в промышленности органического синтеза, Изд. «Химия», 1971.
48. Жужиков В. А., Фильтрование, Изд. «Химия», 1971.
49. Шпанов Н. В., Фильтры непрерывного действия, Машгиз, 1949.
50. Dickey G. D., Filtration, New York, 1961.
51. Малиновская Т. А., Хим. пром., № 11, 28 (1964).
52. Davies E., Trans. Inst. Chem. Eng., 43, № 8, 256 (1965).
53. Flood J. E., Porter H. F., Rennie F. W., Chem. Eng., 73, № 13, 163 (1966).

54. The Encyclopedia of Chemical process Equipment, New York, 1964, p. 389.
55. Daniels K. J., Filtration, I, № 4, 196 (1964).
56. Purchas D. V., *ibid.*, I, № 6, 316 (1964).
57. Иосино Ямада, Chem. Eng. (Japan), 23, № 12, 831 (1959).
58. Каталог-справочник «Фильтры для жидкостей», ч. I и II, Изд. ЦИНТИхимнефтемаш, 1965.
59. Современные барабанные вакуум-фильтры, Изд. ЦИНТИхимнефтемаш, 1970.
60. Фильтры под давлением, Изд. ЦИНТИхимнефтемаш, 1969.
61. Современные фильтр-прессы, Изд. ЦИНТИхимнефтемаш, 1970.
62. Пискарев И. В., сб. «Новые фильтровальные ткани», № 5, 1960, стр. 26.
63. Пискарев И. В., Фильтровальные ткани, Изд. АН СССР, 1963.
64. Фильтростроение за рубежом, 1963.
65. Пискарев И. В., Легкая пром., № 7, 8 (1957).
66. Бронштейн Д. Г., Сахарная пром., № 12, 58 (1956).
67. Snow Ch., Plant. Eng., 15, № 10, 133 (1961).
68. French R., Chem. Eng., 70, № 21, 177 (1963).
69. Панасюк В. И., Атрашева Ш. К., Кожухова Н. В., Хим. пром., № 3, 41 (1954).
70. Максудов Г. А., Булыгин И. И., Сообщения о научно-технических работах. Обмен опытом, № 1 (НИУИФ), 16 (1957).
71. Самсонов Г. В., Плоткин С. Я., Хим. пром., № 2, 42 (1958).
72. Шибряев Б. В., Павловская Е. И., Там же., № 3, 232 (1963).
73. Spreng E., Ind. Eng. Chem., 53, № 7, 552 (1961).
74. Малиновская Т. А. и др., Хим. пром., № 4 (1969).
75. Жужиков В. А., Там же, № 1, 12 (1950).
76. Жужиков В. А., сб. «Процессы и аппараты химической технологии», Госхимиздат, 1953.
77. Фан-Юнг А. Ф., Хим. пром., № 10, 31 (1953).
78. Стрельцов В. В., Там же, № 5, 35 (1955).
79. Комаровский А. А., Стрельцов В. В., Там же, № 3, 173 (1958).
80. Сибирко В. П., Хим. маш., № 2, 28 (1961).
81. Циркин Н. И., Жужиков В. А., Хим. пром., № 8, 63 (1968).
82. Jahreis C. A., Filtration a. Separation, 4, № 5, 443 (1967).
83. Егоров Н. Н., Нефт. хоз., № 9, 26 (1950).
84. Кругликов П. М., Хим. и нефт. маш., № 7, 18 (1965).
85. Сато, Ямадзак, Chem. Eng. (Japan), 20, № 10, 541 (1956).
86. Редько Ф. А., Труды Киевского технологического института пищевой промышленности, вып. 16, 1956, стр. 183.
87. Розкидалек И., Хим. и нефт. маш., № 4, 4 (1965).
88. Nickolaus N. Chem. Eng. Progr., 52, № 3, 87 (1956).
89. Гинзбург Э. Н., ЖПХ, 38, № 7, 1656 (1966).
90. Lifka W., Wermann J., Chem. Technol., 18, № 4, 212 (1966).
91. Дзюбенко В. М., Богданов Б. В., Хим. переработка древесины, № 20, 7 (1966).
92. Лыков М. В., Сушка в химической промышленности, Изд. «Химия», 1970.
93. Лурье М.-Ю., Сушильное дело, ГОНТИ НКТ СССР, 1938.
94. Чернобыльский И. И., Тананайко Ю. М., Сушильные установки химической промышленности, Изд. «Химия», 1969.
95. Романков П. Г., Рашковская Н. Б., Сушка во взвешенном состоянии, Изд. «Химия», 1968.
96. Воронцов И. И., Сушка в химических производствах, Госхимиздат, 1961.
97. Сушильные аппараты. Каталог и справочник, Изд. «Машиностроение», 1965.
98. Лебедев П. Д., Расчет и проектирование сушильных установок, Госэнергоиздат, 1963.
99. Лыков М. В., Леончик Б. И., Распылительные сушилки, Изд. «Машиностроение», 1966.
100. Воробьев Х. С., Теплотехнические процессы и аппараты силикатных производств, Изд. «Высшая школа», 1965.

101. Кремнев О. А., Боровский В. Р., Долгинский А. А., Скоростная сушка, Изд. «Техника», Киев, 1963.
102. Гинзбург Л. Б., Деликишкин С. Н., Хородов Е. И., Чижский А. Ф., Печи и сушилки силикатной промышленности, Госстройиздат, 1963.
103. Фокин А. Г., Распылительные сушилки, 1964.
104. Белопольский М. С., Сушка керамических суспензий в распылительных сушилках, Стройиздат, 1972.
105. Хаджиногло А. В., Степаненко А. М., Сушка угля в кипящем слое, Изд. «Металлургия», 1971.
106. Фильтры. Сушильные аппараты. Кристаллизаторы. Каталог, Бердичевский з-д «Прогресс», 1967.
107. Бекер М. Е., Сушка термочувствительных материалов во взвешенном состоянии, Изд. «Зинатне», Рига, 1966.
108. Бурдаков Ю. М., Полупанов Г. Г., Эксплуатация и устройство печей кипящего слоя для выпаривания растворов, прокатки и сушки материалов, Цветметинформация, 1965.
109. Пажид Д. Г., Прахов А. М., Равикович Б. В., Форсунки в химической промышленности, Изд. «Химия», 1973.
110. Баумштейн И. П., Майзель Ю. А., Автоматизация процессов сушки в химической промышленности, Изд. «Химия», 1970.
111. Ваган С. I., *Ind. a Eng. Chem.*, 56, № 10, 34 (1964).
112. Marton E. D., *Instr. a. Const. Syst.*, 37, № 1, 111 (1964).
113. Забродский С. С., Высокотемпературные установки с псевдооживленным слоем, Изд. «Энергия», 1971.
114. Сыромятников Н. И., Рубцов Г. К., Тепловые процессы в печах с кипящим слоем, изд. «Металлургия», 1968.
115. Махорин К. Е., Тищенко А. Т., Высокотемпературные установки с кипящим слоем, Изд. «Техника», 1966.
116. Мухленов И. П., Анохин В. Н., Проскураков В. А., Померанцев В. М. и др., Катализ в кипящем слое, Изд. «Химия», 1971.
117. Нехлебаев Ю. П., сб. «Высокотемпературные эндотермические процессы в кипящем слое», Изд. «Металлургия», 1968.
118. Кузьминова А. З., сб. «Применение кипящего слоя в народном хозяйстве СССР», Цветметинформация, 1965.
119. Свердлов А. А., Махорин К. Е., *Хим. пром.*, № 7 (1968).
120. Махорин К. Е. и др., Использование газа в народном хозяйстве, № 3 (1969).
121. Сиденко П. М., Измельчение в химической промышленности, Изд. «Химия», 1968.
122. Ильевич А. П., Машины и оборудование заводов по производству керамики и огнеупоров, Изд. «Машиностроение», 1968.
123. Плановский А. И., Рамм В. М., Каган С. З., Процессы и аппараты химической технологии, Изд. «Химия», 1968.
124. Андреев С. Ш., Зверевич В. В., Перов В. А., Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых, Изд. «Недра», 1966.
125. Гийо Р., Проблема измельчения материалов и ее развитие, Стройиздат, 1964.
126. Фадеев В. И., Современное оборудование для дробления и измельчения руд. Труды института «Механобр», вып. 123, 1959.
127. Банит Ф. Г., Несвижский О. А., Механическое оборудование цементных заводов, Изд. «Машиностроение», 1973.
128. Щупляк И. А., Измельчение твердых материалов в химической промышленности, Изд. «Химия», 1972.
129. Завгородний В. К., Калинин Э. Л., Махаринский Б. Г., Оборудование предприятий по переработке пластмасс, Изд. «Химия», 1972.
130. Штербачек З., Тауск П., Перемешивание в химической промышленности, Изд. «Химия», 1963.
131. Шаргородский А. М., Журкин Ю. М., Подготовка и смешение композиций, Изд. «Химия», 1973.

132. Торнер Р. В., Основные процессы переработки полимеров, Изд. «Химия», 1973.
133. Рябинин Ю. Е., Смесительные машины для пластмасс и резиновых смесей, Изд. «Машиностроение», 1972.
134. Макаров Ю. И., Аппараты для перемешивания сыпучих материалов, изд. «Машиностроение», 1973.
135. Алиев В. С., Ефремов С. А., сб. «Научные основы подбора и производства катализаторов», Новосибирск, изд. СО АН СССР, стр. 438, 1964.
136. Оборин В. И., Синтетический алюмосиликатный катализатор, Облгиз, Грозный, 1949.
137. Агафонов А. В., Алюмосиликатные катализаторы, Гостоптехиздат, 1952.
138. Кановец П. И. и др., сб. «Научные основы подбора и производства катализаторов», Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1964, стр. 480.
139. Ходорковский Р. Я., Беш М. И., Вишневский Н. И., авт. свид. 187521; Бюлл. изобрет. № 20 (1966).
140. Кольман-Иванов Э. Э., Салазки К. А., Таблеточные машины, Изд. «Машиностроение», 1966.
141. Кольман-Иванов Э. Э., сб. «Теория механизмов и расчет машин химических производств», т. XXIV, Машгиз, 1962, стр. 58.
142. Кольман-Иванов Э. Э., Хим. маш. № 5, 42 (1959).
143. Меерсон Г. А., Порошковая металлургия, № 5, 3 (1962).
144. Большин М. Ю., Порошковая металлургия, Машгиз, 1948.
145. Филимонов В. Г., Вестн. маш., № 3, 63 (1951).
146. Марковский А. В., сб. «Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты», Госхимиздат, 1963, стр. 161.
147. Раковский В. С., Введение в теорию порошкового металловедения, Оборонгиз, 1953.
148. Баландин П. П., Вестн. инженеров и техников, № 6, 352 (1938).
149. Брагинский В. А., Прессование, Изд. «Химия», 1973.

## 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 методов определения этих трех основных параметров и посвящена настоящая глава. Остальные приведенные способы исследования скорей относятся к изучению актов катализа и изложены очень кратко, так как эти вопросы выходят за рамки данной книги.

### 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. Активность можно выражать так же снижением энергии активации при участии катализатора или отношением константы скорости данной реакции в присутствии катализатора к константе скорости этой же реакции без него [см. уравнения (II. 7), (II. 8)].

При оценке активности контактных масс в производственных условиях обычно вычисляют скорость реакции по отношению к единице объема контакта по уравнениям [см. также уравнения (II. 7), (II. 7а)]:

$$\frac{dG_{\Pi}}{v d\tau} = k \Delta C \quad \text{или} \quad - \frac{dG}{v d\tau} = k \Delta C \quad (\text{VI. 1})$$

где  $G_{\Pi}$  — количество полученного целевого продукта;  $G$  — количество основного вещества, превратившегося за время  $\tau$  в объеме катализатора  $v$ ;  $k$  — константа скорости каталитического процесса;  $\Delta C$  — движущая сила процесса, выражаемая произведением действующих концентраций исходных веществ и учитывающая тормозящее влияние продуктов реакции.

Скорость реакции выражают и нарастанием концентрации продукта  $C_{\text{п}}$  во времени или степенью превращения в целевой продукт основного исходного вещества  $x$  (выход продукта), т. е.  $\frac{dC_{\text{п}}}{d\tau}$  или  $\frac{dx}{d\tau}$ . Если скорость реакции выражать через концентрацию основного исходного вещества (реагента)  $C$  или через его начальную концентрацию  $C_{\text{н}}$  и общую степень превращения, то искомая величина составит  $-\frac{dC_{\text{п}}}{d\tau}$  или  $-\frac{C_{\text{н}} dx}{d\tau}$ . Определяющим во всех этих случаях будет произведение  $k\Delta C$  [в литературе иногда вместо  $\Delta C$  пишут  $f(C)$ ].

При оценке самого активного компонента контактной массы следует определить *активность единицы поверхности (удельная каталитическая активность)*. С этой целью 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

$$\frac{dG_{\text{п}}}{S_{\text{уд}}v d\tau} = k \Delta C \quad (\text{VI. 2})$$

$$-\frac{dC}{S_{\text{уд}} d\tau} = \frac{C_{\text{н}}}{S_{\text{уд}}} \cdot \frac{dx}{d\tau} = k \Delta C \quad (\text{VI. 3})$$

где  $S_{\text{уд}}$  — поверхность катализатора,  $\text{м}^2/\text{м}^3$  контактной массы.

Существует много различных методов определения кинетических характеристик [1—4], которые могут быть разделены на две основные группы: 1) статические, осуществляемые в закрытых системах и 2) проточные — в открытых системах.

### Статический метод

Реакцию проводят в замкнутом объеме до установления термодинамического равновесия, либо до полного превращения одного из исходных реагентов. Концентрация реагентов меняется от исходной до равновесной, соответственно меняется и скорость реакции по закону действующих масс (основному закону кинетики). В исследуемом объеме при отсутствии диффузионных торможений и постоянстве температуры имеют место соотношения [2]

$$\frac{\partial C_i}{\partial l_j} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial l_j} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial \tau} = 0 \quad (\text{VI. 4})$$

где  $C_i$  — концентрация компонента реакционной смеси;  $T$  — температура;  $l_j$  — пространственные координаты реакционной системы;  $\tau$  — 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. 118 дана установка для изучения скорости реакции водорода с кислородом статическим методом [5]. Перед опытом в ней устанавливают вакуум  $10^{-5}$  мм рт. ст. В процессе реакции через определенные промежутки времени измеряют давление, по изменению которого рассчитывают скорость реакции.

Основным преимуществом статического метода является 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* [3] (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. Чувствительность этого варианта статического метода значительно ниже, чем при проведении реакций в газовой фазе.

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 указанный метод в настоящее время находит весьма ограниченное применение при изучении активности промышленных катализаторов.

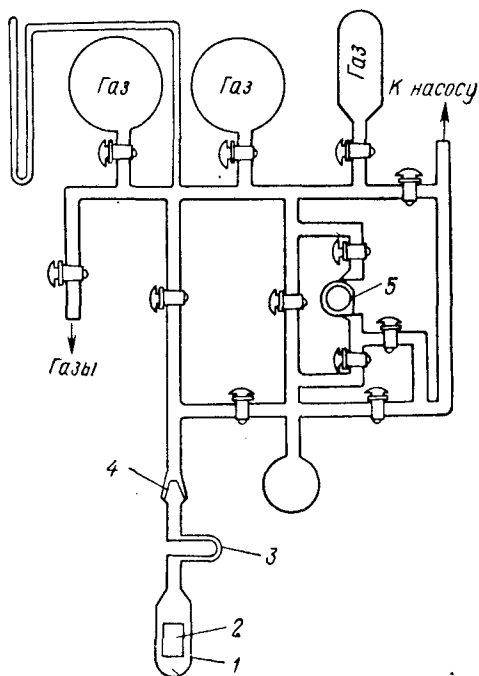


Рис. 118. Установка для изучения скорости взаимодействия водорода с кислородом:

1 — контактный кварцевый аппарат; 2 — палладиевая пластинка; 3 — U-образная трубка для вымораживания ртути и паров смазки; 4 — шлиф; 5 — капилляр.



## Проточные (динамические) методы

При исследовании катализаторов наиболее распространены проточные методы измерения каталитической активности [1—20]. В проточных установках поток реагентов пропускают с определенной скоростью через реакционный объем, содержащий катализатор, производя замеры параметров процесса и анализы состава на входе в реактор, на выходе из него и, по возможности, в различных точках этого объема. Проточные методы позволяют проводить кинетические исследования в установившихся условиях, т. е. при постоянстве исходных концентраций, температур, давлений, степени перемешивания и других параметров в каждом отдельном опыте. При переходе от одного опыта к другому изменяют определенные параметры процесса на заданную величину.

Наиболее распространены два типа проточного метода: проточный и проточно-циркуляционный.

**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  $\tau$  (поскольку  $\tau$  пропорционально  $H$ ) определяют интегрированием кинетических уравнений (VI. 1) и (VI. 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.

*Основным достоинством проточного метода является возможность определения каталитической активности при стационарном состоянии катализатора. Существенным недостатком — 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 окиси углерода [21], сернистого ангидрида [22], аммиака [23], спиртов [24] и многих других. На рис. 119 дана общая схема проточной установки для определения активности катализатора в процессе окисления сернистого ангидрида [22].

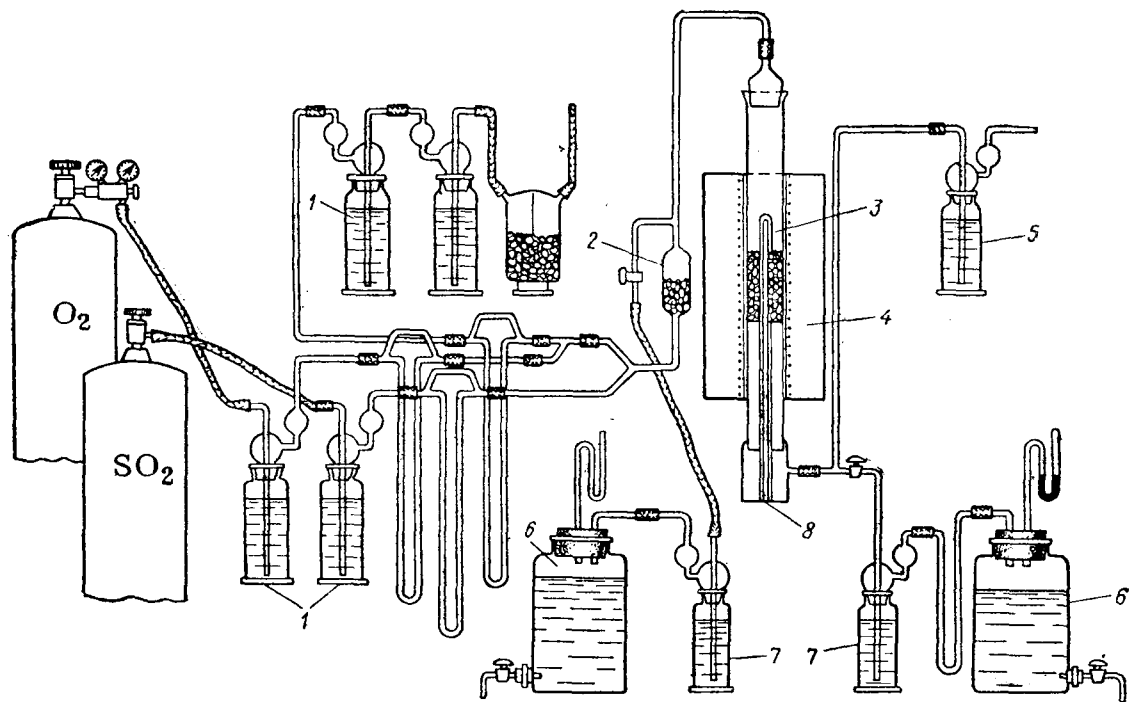


Рис. 119. Стандартная установка для испытания активности контактных масс окисления SO<sub>2</sub> проточным методом:

1—дрексель; 2—смеситель газов; 3—контактная трубка; 4—электрическая печь; 5—поглотительная склячка с серной кислотой; 6—аспиратор; 7—анализатор; 8—термопара.

Газовую смесь через смеситель 2 направляют в реактор 3 с контактной массой. Контактная трубка помещена в электрическую печь 4, снабженную тремя самостоятельно регулируемыи 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.

Скорость процесса окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> на ванадиевом катализаторе (в неподвижном слое) выражается уравнением [22]

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{a} \left( \frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \left( b - \frac{ax}{2} \right) \cdot \frac{273}{T} \quad (\text{VI.5})$$

где  $x$  — степень превращения, доли ед.;  $\tau$  — время контакта, с;  $k$  — константа скорости реакции, с<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>/кгс;  $a$ ,  $b$  — начальные концентрации сернистого ангидрида и кислорода, соответственно, объемн. %;  $x_p$  — равновесная степень превращения доли ед.;  $T$  — температура, К.

**Проточно-циркуляционный метод** измерения активности осуществляют путем определения концентраций компонентов в циркулирующей газовой смеси при малых степенях превращения за один проход через катализатор.

Описанные выше методы являются интегральными и их применение 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, температур, скоростей. Принцип его применительно к изучению кинетики гетерогенных каталитических реакций был впервые предложен М. И. Темкиным, С. Л. Киперманом и Л. И. Лукьяновой [25]. Перемешивание в проточно-циркуляционной системе достигается применением интенсивной циркуляции 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, мембранных и других [2, 3]. Циркуляционный контур, состоящий из электромагнитного насоса (производительность 600—1000 л/ч), клапанной коробки двойного действия 2 и реактора 1 представлен на рис. 120. 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 [26]

$$\frac{G_{\text{п}}}{v\tau}; \quad -\frac{G}{v\tau}; \quad \frac{x}{\tau}; \quad \frac{C_{\text{п}}}{\tau}; \quad -\frac{C}{\tau}; \quad V_{\text{г}}\frac{C_{\text{п}}}{v}; \quad \frac{C_{\text{п}}}{H}\omega; \quad \frac{G_{\text{п}}}{S_{\text{уд}}v\tau} \quad (\text{VI.6})$$

где  $G_{\text{п}}$  и  $G$  — количества полученного за время  $\tau$  продукта или превращенного исходного вещества, соответственно;  $C_{\text{п}}$  и  $C$  — концентрации продукта и основного исходного вещества к моменту времени  $\tau$ , соответственно;  $\omega$  — линейная скорость газа;  $v$  — объем катализатора;  $V_{\text{г}}$  — объем газа;  $H$  — высота слоя катализатора.

Основными достоинствами проточно-циркуляционного метода являются следующие:

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, 3].

3. Осуществление процесса в режиме, аналогичном полному смешению при практическом отсутствии перепадов концентраций, скоростей и температур.

4. Возможность работы с любым количеством катализатора вплоть до одной гранулы, при любых размерах гранул и соотношениях размеров гранул и реактора.

5. Высокая линейная скорость реакционной смеси, что облегчает устранение искажений, связанных с переносом вещества к наружной поверхности зерен катализатора, т. е. внешне-диффузионным торможением.

Искажение, связанное с переносом внутри (т. е. внутридиффузионное торможение) сохраняется. Его снятие требует уменьшения размера зерен катализатора при испытании. Сохраняя неизменным химический состав и меняя размеры зерен катализатора, можно выявить влияние пористой структуры на активность контактной массы, т. е. определить внутридиффузионное торможение при различных размерах, а также максимальный размер зерен, соответствующий переходу от внутридиффузионной к кинетической области.

К недостаткам проточно-циркуляционного метода можно отнести: 1) сложность аппаратного оформления; 2) необходимость достаточных количеств исходных веществ и времени для

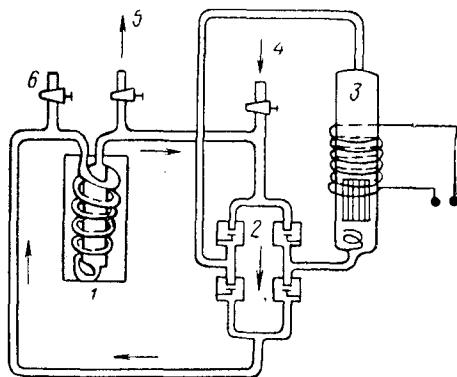


Рис. 120. Проточно-циркуляционная система с электромагнитным поршневым насосом:

1 — реактор в печи; 2 — клапан; 3 — циркуляционный насос; 4 — ввод исходной газовой смеси; 5 — выход реагирующей смеси за реактором; 6 — выход реагирующей смеси до реактора.

достижения стационарного состояния, в некоторых случаях — возможное усиление побочных процессов [3].

Существенные преимущества проточно-циркуляционного метода подтверждают целесообразность его применения при изучении кинетики реакций. Схема проточно-циркуляционной установки для окисления сернистого ангидрида приведена на рис. 121 [27]. Сернистый ангидрид, азот и кислород из баллона дозируют клапаном тонкой регулировки в осушительную систему. Точный расход газов регулируют моностабом и измеряют реометром. Затем смесь газов

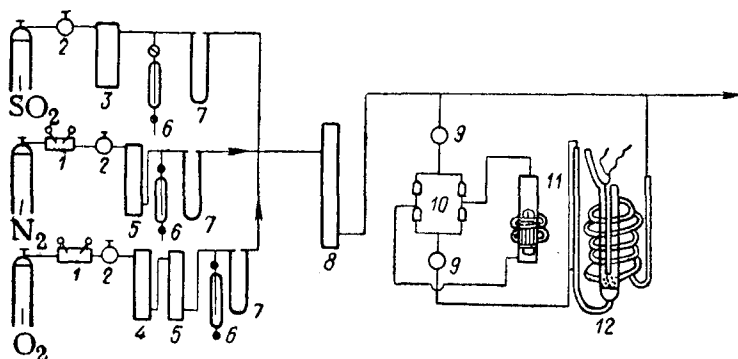


Рис. 121. Проточно-циркуляционная установка для окисления  $\text{SO}_2$ :

1—редуктор; 2—вентиль тонкой регулировки; 3—барботер с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4—колонка с  $\text{SiO}_2$ ; 5—колонка с ангидроном; 6—моностаб с дибутилфталатом; 7—реометр; 8—колонка с  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 9—ловушка; 10—клапанная коробка; 11—циркуляционный насос; 12—реактор.

поступает в циркуляционный контур; анализ газовой смеси на входе и выходе из цикла производят по методу Рейха [22]. Для предотвращения «залипания» клапанов вследствие конденсации  $\text{SO}_3$  производят постоянный электрообогрев клапанной коробки 10. Реактор 12 представляет собой трубу с сеткой и впаянным карманом для термодпары. Во время эксперимента реактор помещают в цилиндрическую печь с автоматической регулировкой температуры. Установка позволяет работать при температурах от 0 до  $620^\circ\text{C}$ .

Степень превращения  $x$  рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(C_n - C_k) \cdot 10\,000}{C_n(100 - 1,5C_k)} \quad (\text{VI. 7})$$

где  $C_n$ ,  $C_k$  — начальная и конечная концентрации  $\text{SO}_2$ , соответственно, объемн. %.

Активность катализатора характеризуется константой скорости, рассчитанной по уравнению Борескова [27].

$$k = \frac{\alpha p V_0 \cdot 10^3}{g \cdot 3600} \cdot \frac{1}{p_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1 - 0,2x}{1 - x} \left[ \frac{1}{1 - \frac{x^2}{(1 - x)^2 p_{\text{O}_2} K_p^2}} \right] \quad (\text{VI. 8})$$

где  $a$  — исходная концентрация  $\text{SO}_2$ , объемн.%;  $x$  — степень превращения, доли ед.;  $g$  — навеска катализатора, г;  $\rho$  — насыпная плотность катализатора, г/мл;  $V_0$  — скорость подачи газа, приведенная к нормальным условиям,  $\text{дм}^3/\text{ч}$ ;  $p_{\text{O}_2}$  — парциальное давление кислорода в исходном газе,  $\text{кгс}/\text{см}^2$ ;  $K_p$  — константа равновесия,  $\text{кгс}/\text{см}^2$ .

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 достаточную точность 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. Благодаря этому каталитическая активность проточно-циркуляционным методом может быть измерена с гораздо большей точностью [2].

Помимо перечисленных наиболее распространенных методов существует и ряд других, позволяющих оценить активность контактных масс [2—4, 15, 28—31].

Метод изучения кинетики реакций во взвешенном слое катализатора [3, 26, 29, 31] 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  $\omega$  к скорости начала взвешивания  $\omega_b$  катализатора.

Скорость начала взвешивания можно определить по формуле [26, 30, 31]

$$\text{Re}_b = \frac{\text{Ag}}{1400 + 5,22 \sqrt{\text{Ag}}} \quad (\text{VI. 9})$$

где  $\text{Re}_b = \frac{w_b d_z}{\nu}$  — критерий Рейнольдса;  $\text{Ag} = \frac{g d_z^3}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{Г}}}{\rho_{\text{Г}}}$  — критерий Архимеда;  $d_z$  — средний размер зерен;  $\rho_{\text{Г}}$ ,  $\rho_{\text{ТВ}}$  — плотности газа и твердых частиц, соответственно;  $\nu$  — кинематический коэффициент вязкости газа.

Уравнение (VI. 9) применимо для моно- и полидисперсных слоев с частицами сферической и неправильной формы в широком диапазоне чисел  $\text{Re}$  и позволяет определять  $\omega_b$  с точностью до  $\pm 30\%$ .

Общей формулой для расчета широкого диапазона скоростей (в м/с) является та, в которой истинная скорость в начале

взвешивания  $\omega_{в.п} = \omega_{в}/\epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  — порозность слоя) составляет:

$$\omega_{в.п} = 0,5 \sqrt{\left(\frac{940}{d_3}\right)^2 + 3,7 \frac{\rho_{ТВ}}{\rho_r} d_3} - 4,7 \frac{v}{d_3} \quad (\text{VI. 10})$$

Средний размер частиц может быть определен различными способами. При достаточно узком гранулометрическом составе частиц, по форме близкой к сферической, если их размер меняется от  $d_{31}$  до  $d_{32}$ :

$$d_3 = \sqrt{d_{31}d_{32}} \quad (\text{VI. 11})$$

При широком гранулометрическом составе путем рассева выделяют узкие фракции и рассчитывают их средний диаметр  $d_3$  по фор-

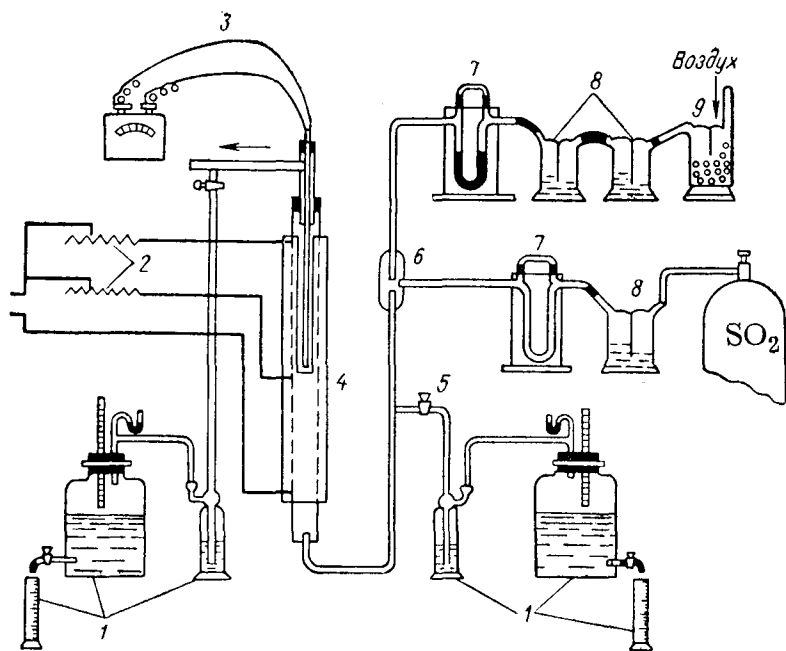


Рис. 122. Установка для окисления  $\text{SO}_2$  во взвешенном слое катализатора:

1 — прибор Рейха; 2 — реостат; 3 — пирометр; 4 — контактный аппарат; 5 — кран для отбора проб газа; 6 — смеситель; 7 — реометр; 8 — склянка с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

муле (VI. 11) и долю частиц  $\Delta i$  с этим размером. Средний диаметр частиц всех фракций катализатора может быть рассчитан по формуле:

$$d_3 = \frac{1}{\sum \frac{\Delta i}{d_{3i}}} \quad (\text{VI. 12})$$

Для частиц, форма которых существенно отличается от сферической,  $d_{3i}$  определяют по формуле

$$d_{3i} = \sqrt[3]{\frac{6v_3}{\pi}} \quad (\text{VI.13})$$

где  $v_3$  — средний объем частицы, определяемый по числу частиц в пробе и весу пробы.

Установка для окисления сернистого ангидрида во взвешенном слое катализатора (рис. 122) аналогична установке, изображенной на рис. 119, но здесь газовую смесь заданного состава подают в контактный аппарат снизу вверх со скоростью, необходимой для приведения слоя катализатора во взвешенное состояние.

**Импульсные методы исследования активности катализаторов** находят в последнее время широкое применение [2—4, 15]. 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. 123) [15] через систему пропускают с постоянной скоростью газ-носитель (инертный газ 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 [15]. Изучая импульсы, следующие друг за другом при постоянной температуре, можно проследить изменение катализатора еще до наступления стационарного состояния.

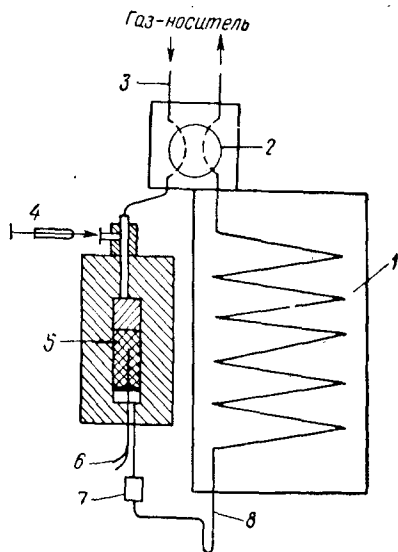


Рис. 123. Импульсный каталитический микрореактор:

- 1 — колонка газового хроматографа;
- 2 — ячейка для определения теплопроводности или другой детектор;
- 3 — иглычатый вентиль или регулятор потока;
- 4 — калиброванный микрошприц для ввода пробы;
- 5 — реактор;
- 6 — термостат;
- 7 — осушитель;
- 8 — вымораживающая ловушка.



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

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

### Адсорбция как способ определения поверхности

Тейлор [32] отметил, что «последнее пятилетие (1935—1940) дало науке о катализе метод, в котором она долго и сильно нуждалась». Этим методом является измерение величины поверхности катализаторов при исследовании физической адсорбции газов при температурах, близких к их точкам кипения.

Адсорбция газа происходит на поверхности адсорбента. Это выражается как в постепенном уменьшении давления газа в замкнутом объеме, так и в возрастании массы твердого тела. Адсорбция вызывается действием силового поля у поверхности твердого тела (адсорбента), которое притягивает молекулы газа (адсорбата). Силы притяжения, создаваемые твердым телом, могут быть физическими и химическими. Они обуславливают либо физическую (низкотемпературную) адсорбцию, либо хемосорбцию. Так как, в основном, с помощью физической адсорбции определяют те или иные общие структурные параметры, то прежде, чем перейти к конкретным методам их определения, остановимся на закономерностях физической адсорбции [32—36].

Для единицы массы данного адсорбента количество газа, адсорбированного при равновесии, является функцией только двух переменных — равновесных давления ( $P$ ) и температуры ( $T$ )

$$v = f(P, T) \quad (\text{VI. 14})$$

где  $v$  — количество газа, адсорбированное 1 г адсорбента.

Если температура газа ниже его критической, т. е. газ является паром, более удобна форма этого уравнения при фиксированной температуре газа и твердого тела

$$v = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{VI. 15})$$

где  $P_0$  — давление насыщенного пара адсорбата.

Функция (VI. 15) выражает изотерму адсорбции, связывающую количество адсорбированного газа с его давлением [34—38].

Первое теоретическое уравнение, описывающее связь между количеством адсорбированного газа и его равновесным давлением при постоянной температуре, было предложено Ленгмюром [39]. 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 об уже адсорбированные молекулы, упруго отражаются и возвра-

щаются в газовую фазу. Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра имеет вид

$$\theta = \frac{\alpha_0 \mu / v}{1 + \alpha_0 \mu / v} \quad (\text{VI. 16})$$

где  $\theta$  — доля поверхности, покрытой адсорбированными молекулами;  $\alpha_0$  — «коэффициент конденсации» на чистой поверхности (отношение числа неупругих столкновений, приводящих к адсорбции, к полному числу столкновений молекул газа с поверхностью);  $v$  — число адсорбированных молекул, покидающих единицу поверхности, т. е. десорбирующихся за единицу времени;  $\mu$  — 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. 124) [33, 38, 40].

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  $< P_0$ . Изотермы типа IV и V отвечают случаям, когда мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция сопровождаются капиллярной конденсацией.

Большинство изотерм адсорбции паров имеет форму изотермы типа II, по которой в настоящее время, используя теорию Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), можно определять удельную поверхность адсорбирующего твердого тела [40—43]. Изотермы типа II характеризуют полимолекулярную адсорбцию, поэтому утверждение Ленгмюра об ограниченности адсорбции образованием мономолекулярного слоя было отвергнуто. 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 [34—38, 40]

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{VI. 17})$$

где  $v_m$  и  $c$  — константы уравнения БЭТ.

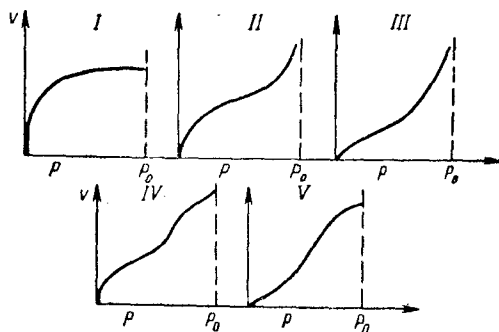


Рис. 124. Типы изотерм физической адсорбции паров.

Хотя величина  $c$  и названа константой, нет ни одной изотермы адсорбции паров, для которой величина  $c$  действительно постоянна 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 изотерм типа II подчиняется уравнению (VI. 17) при  $P/P_0 = 0,05 - 0,35$ , т. е. когда  $\theta$  изменяется приблизительно от 0,5 до 1,5 [37, 38]. Статистические и термодинамические выводы уравнения БЭТ показывают, что значение  $c$  зависит от изменения свободной энергии при переходе пара, находящегося в равновесии с жидкостью, на поверхность адсорбента; величина  $c$  определяет вид изотермы адсорбции. Если  $c > 2$ , то получаются S-образные изотермы II типа; если  $c \leq 2$ , то — изотермы III типа [38, 44]. Параметр  $c$  в первом приближении определяется выражением [45]

$$c = e^{(q_1 - q_2)/RT} \quad (\text{VI. 18})$$

где  $q_1$  — теплота адсорбции первого слоя;  $q_2$  — скрытая теплота конденсации адсорбата.

Для многих систем величины  $c$  известны [37, 38, 45]. Вместе с тем, экспериментально полученные значения  $(q_1 - q_2)$  для различных адсорбентов составляют  $840 \pm 70$  кал/моль [34, 45]. Поэтому

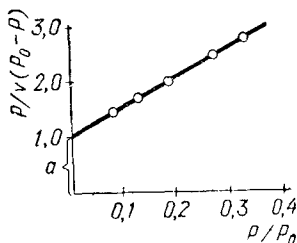


Рис. 125. Адсорбция  $C_4H_{10}$  на серебряной фольге.

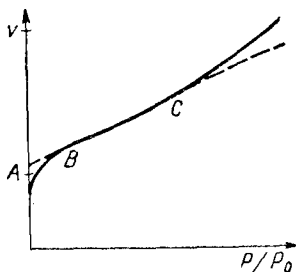


Рис. 126. Изотерма II типа.

при проведении адсорбционных исследований, например, определении поверхности, можно считать, что  $c$  не зависит от природы адсорбента, и вычислять ее по формуле (VI. 18).

Параметр  $v_m$  характеризует количество молекул пара, которое необходимо, чтобы покрыть поверхность адсорбента плотным монослоем. Поэтому, прямая, изображающая уравнение (VI. 17) в координатах  $P/v \cdot (P_0 - P) - P/P_0$  (рис. 125), 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  $c$  [46].

Получаемые экспериментально изотермы II типа часто имеют довольно большой прямолинейный участок (участок BC, рис. 126)

[27] — 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  $B$ » [43]. Она была принята ими как точка, указывающая на окончание заполнения монослоя, поэтому адсорбция в точке  $B$  ( $v_B$ ) равна емкости монослоя. Точность определения положения точки  $B$  зависит от крутизны изгиба изотермы [37, 47]. 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  $S_{уд}$  ( $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) адсорбента связана с емкостью монослоя следующим уравнением

$$S_{уд} = \frac{v_M}{M} N S_M \cdot 10^{-20} \quad (\text{VI. 19})$$

где  $v_M$  — емкость монослоя, г адсорбата 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),  $\text{Å}^2$ .

Величины  $S_M$  были рассчитаны из предположения, что молекулы представляют собой сферы, образующие гексагональную упаковку [43]. Было предположено также, что плотность адсорбата на поверхности равна плотности соответствующего жидкого или твердого вещества, взятого при температуре измерения адсорбции [38, 43]. Чаще всего при определении удельной поверхности в качестве адсорбата используется азот, и величина  $S_M$  для него принимается равной  $16,2 \text{ Å}^2$ . В ряде работ [15, 48] имеются указания на то, что  $S_M$  для азота при  $-195^\circ\text{C}$  может изменяться от  $14,5$  до  $19 \text{ Å}^2$  на молекулу на разных поверхностях вследствие различий в ориентации, упаковке и силе взаимодействия с поверхностью. При адсорбции азота, как правило, получаются изотермы II типа с крутым изгибом, при этом значения  $v_M$ , рассчитанные с помощью уравнения БЭТ, и значение  $v_B$  очень близки. Поэтому азот представляется особенно удобным адсорбатом, позволяющим проводить экспериментальную проверку правильности определения удельной поверхности путем расчета по изотерме адсорбции [37].

### Методы определения поверхности по изотермам адсорбции

Эти методы делятся на три основные группы: объемные, весовые и методы, основанные на измерении теплопроводности (динамические) [37, 38].

**В объемном методе** при данном давлении измеряется изменение объема газа, которое и служит мерой количества адсорбированного вещества [34, 37, 38, 49, 50].

При работе весовым методом определяется привес твердой фазы, адсорбент-адсорбат, обусловленный адсорбцией газа [34, 37, 38, 50].

В методах, основанных на измерении теплопроводности, используется ячейка, которая позволяет определять изменение теплопроводности потока газа, проходящего над сорбентом, за счет изменения состава газа вследствие адсорбции или десорбции [38].

Динамические методы приобрели распространение в связи с развитием газовой хроматографии [51, 56].

В настоящее время наиболее распространены объемные методы определения поверхности. Разработано много вариантов вакуумных установок такого типа [34, 37, 38, 45, 57]. Схема одной из объемных установок приведена на рис. 127.

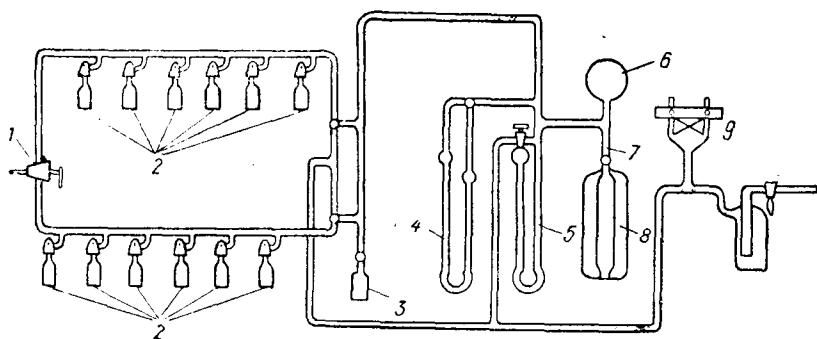


Рис. 127. Адсорбционная установка для определения поверхности объемным методом:

1—кран для подачи азота; 2—кювета; 3—ампула; 4—масляный манометр; 5—ртутный манометр; 6—колба для хранения газа; 7—кран; 8—калиброванная колба; 9—лампа терморпары.

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.

Вначале 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 производят для каждой кюветы в отдельности), измеряют адсорбционный объем системы и замеряют давление  $P_1$  ( $P_1$  должно быть  $\sim 120$  мм) 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  $\delta$  переходил только в измерительный объем) и фиксируют давление газа  $P_2$ . По величинам  $P_1$ ,  $P_2$  и известному объему колбы  $\delta$  ( $V_1$ ) вычисляют искомый объем  $V_2$ :

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

Далее градуируют дифференциальный 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 количество стеклянных шариков или палочек. Затем систему снова вакуумируют, подают азот до давления 120 мм рт. ст., все кюветы, кроме одной, отключают, измеряют давление и погружают эту кювету в жидкий азот. После того, как давление стабилизируется, вычисляют коэффициент охлаждения  $i$ . Такие измерения проводят для каждой кюветы и строят график зависимости коэффициента охлаждения от навески  $g$  (рис. 128)

$$i = \frac{\Delta P}{P} \quad (\text{VI. 21})$$

где  $P$  — давление азота в системе;  $\Delta P$  — изменение давления после погружения кюветы в жидкий азот.

При непосредственном измерении удельной поверхности берут навеску исследуемого материала из такого расчета, чтобы величина ее суммарной поверхности была 5—100 м<sup>2</sup>. Все заполненные навесками кюветы ставят в рабочее положение, для чего соединяют с вакуумной линией и создают необходимый вакуум при обогреве до 200—250 °С. Затем отключают насос и обогрев. После остывания кювет их соединяют с измерительной системой. Далее из колбы с азотом подают газ с таким расчетом, чтобы давление его в системе стало 120 мм рт. ст., отключают от системы все кюветы, кроме одной, измеряют показания манометра и кювету погружают в сосуд Дюара с жидким азотом. После того, как положение уровня жидкости в манометре установится, снова измеряют давление.

Удельную поверхность катализатора рассчитывают по формуле

$$S_{\text{уд}} = \frac{A(\Delta P - iP)}{ag} \quad (\text{VI. 22})$$

где  $A$  — постоянная для данного объема системы, равная  $4,4 \frac{vB}{\left(1 + \frac{t}{273}\right) 760}$ ;  $\Delta P$  — уменьшение давления газа в результате адсорбции, мм рт. ст. по масляному манометру;  $P$  — равновесное

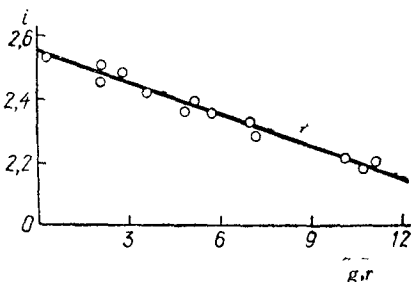


Рис. 128. Зависимость коэффициента охлаждения  $i$  от величины навески адсорбента.

давление газа в системе мм рт. ст.;  $a = v/v_m$ ;  $g$  — навеска катализатора, г; 4,4 — поверхность адсорбента, которую занимает 1 см<sup>3</sup> газообразного азота при нормальных условиях, м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>;  $v$  — объем системы, в которой производят адсорбцию, см<sup>3</sup>;  $B$  — коэффициент пересчета показаний масляного манометра на ртутный;  $t$  — температура помещения, °С.

Записав уравнение БЭТ (VI. 17) в ином виде, можно определить величину  $a$ :

$$a = \frac{v}{v_m} = \frac{c \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (c - 1) \frac{P}{P_0}\right]} \quad (\text{VI. 23})$$

Величину  $c$  рассчитывают по формуле (VI. 18); при температуре жидкого азота она составит  $\sim 240$ .

**Хроматографический метод определения поверхности** имеет ряд преимуществ по сравнению со статическими: хроматографические установки не требуют вакуумной аппаратуры; они значительно проще в монтаже; само определение занимает значительно меньше времени, являясь при этом более чувствительным (можно определять поверхности в 0,01 м<sup>2</sup>/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. 129). 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.

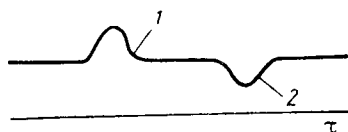


Рис. 129. Хроматограмма адсорбции с адсорбционным (кривая 1) и десорбционным (кривая 2) пиками.

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 [53].

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 тепло со скоростью, зависящей от состава окружающего газа. Поэтому, скорость теплоотдачи может быть использована для определения состава газа [58—60].

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 тепла окружающим газом. Когда через прибор протекает только газ-носитель, потери тепла 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 Уитстона. Тепло отводят 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 тепла.

Теплопроводность газов зависит от подвижности молекул, т. е. от скорости, с которой молекулы газов могут диффундировать к нагретой нити и от нее. Скорость молекул является функцией молекулярного веса: чем меньше молекула, тем больше ее скорость и тем выше теплопроводность газа. Поэтому водород и гелий, имеющие наименьшие размеры молекул, обладают самой большой теплопроводностью. Они, как правило, и используются как газы-носители [53, 58—60].

Установка для определения поверхности хроматографическим методом (рис. 130) состоит из системы очистки газов, дозирующих устройств, адсорберов и измерительной части (хроматографа).

Газ-носитель и адсорбат из баллонов 1, 2 поступают 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 5 и осушать в колонке 6. Очищенные газы смешивают в трехходовом кране 7 и далее смесь последовательно проходит сравнительную ячейку катарометра 9, приспособление для ввода пробы в систему при калибровке 10, 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, например, при работе с азотом его относительное парциальное давление в используемой газовой смеси должно быть в пределах  $1/10 \div 1/20$ . Если парциальное давление азота будет большим, то образуются полимолекулярный слой и при расчетах получаются завышенные результаты; если давление меньше, то не вся поверхность катализатора окажется покрытой молекулами азота.

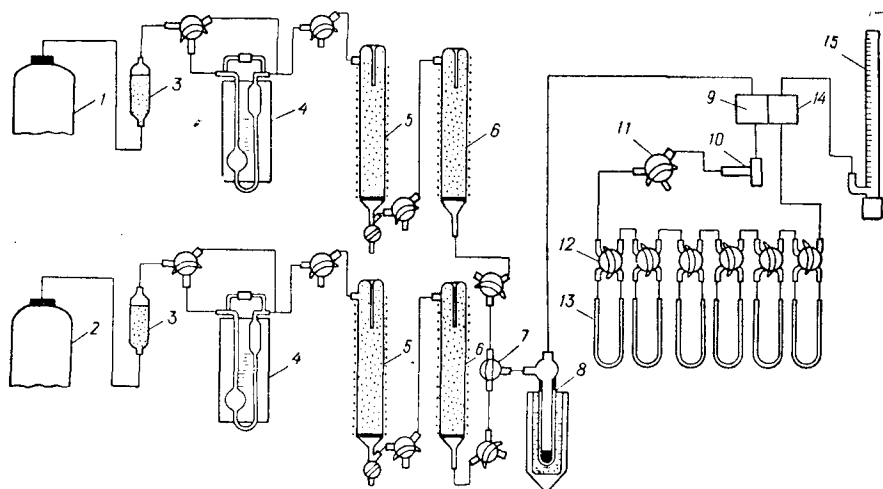


Рис. 130. Установка для определения поверхности катализатора хроматографическим методом:

1, 2—баллоны для адсорбата и газа-носителя, соответственно; 3—фильтр со стеклянной ватой; 4—реометр; 5—колонка для очистки газов; 6—осушительная колонка; 7, 11—трехходовой кран; 8—ловушка; 9—ячейка катарометра; 10—приспособление для ввода пробы в систему; 12—четырёхходовой кран; 13—адсорбер; 14—измерительная ячейка катарометра; 15—измеритель скорости адсорбции.

Перед измерением поверхности катализатора прибор калибруют и определяют калибровочный коэффициент  $Z$ . После проведения эксперимента величину удельной поверхности рассчитывают с учетом того, что площадь одной молекулы, например, азота в плотном монослое составляет  $16,2 \text{ \AA}^2$

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

где  $S_{\text{п}}$ —площадь пика,  $\text{см}^2$ ;  $Z$ —калибровочный коэффициент,  $\text{см}^3/\text{см}^2$ ;  $f$ —масштабный коэффициент;  $g$ —навеска образца, г.

Погрешность расчета  $S_{\text{уд}}$  по приведенной формуле не превышает  $\pm 5\%$ .

Для того, чтобы получить более полную информацию о свойствах катализатора, важно измерить поверхность отдельных компонентов катализатора, например, активных окислов металлов [15,

45, 61—64]. С этой целью применяют *хемосорбционные методы*, которые основываются на различной адсорбции некоторых газов или паров компонентами катализатора. Так, например, при использовании низкотемпературной адсорбции окиси углерода оценена поверхность никеля, нанесенного на окись алюминия [65]. Химической адсорбцией кислорода определяется поверхность платины на сульфате бария [66].

В настоящее время методы отдельного 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* [67, 68]. Снижение давления паров над цилиндрическим столбом жидкости, находящейся в поре (капилляре) с радиусом  $r$ , выражается уравнением Кельвина

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2\sigma v}{r_k RT} \quad (\text{VI. 25})$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $v$  — мольный объем жидкости;  $r_k$  — радиус цилиндра, соответствующий заданному значению  $P_0/P$  (средний радиус Кельвина).

Если  $\theta_c$  — угол смачивания между твердым веществом и жидкостью, то составляющая поверхностного натяжения равна  $\sigma \cos \theta_c$  и уравнение (VI. 25) 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, т. к. при этом не нужна поправка на угол смачивания. На рис. 131 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 величину  $a$  на  $v$ , находят объем пор, а подставляя в уравнение Кельвина (VI. 25) 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  $r$ ; величина  $r_K$  отличается от  $r$  на толщину адсорбированного полимолекулярного слоя  $\delta$ :

$$r = r_K + \delta \quad (\text{VI. 26})$$

Если принять толщину адсорбционного слоя постоянной во всей области относительных давлений, в которой протекает процесс

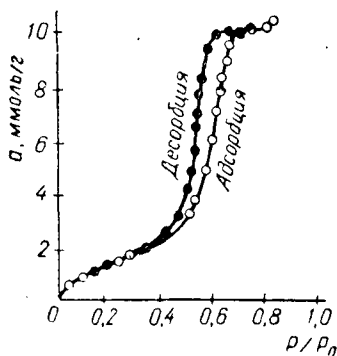


Рис. 131. Изотермы адсорбции и десорбции паров бензола на крупнопористом силикагеле при 20°C.

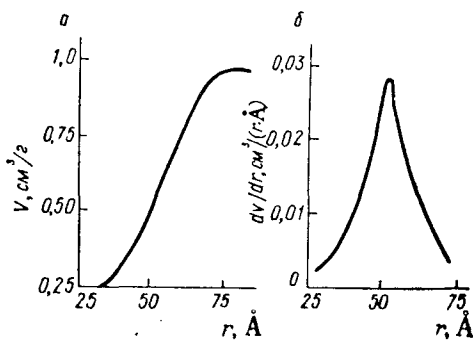


Рис. 132. Структурная кривая (а) и кривая распределения объема пор по эффективным радиусам (б) для силикагеля.

капиллярной конденсации, то для модели сорбента с цилиндрическими или коническими порами средняя статистическая толщина адсорбционного слоя равна [45]

$$\delta = \frac{av}{S_{уд}} \quad (\text{VI. 27})$$

где  $a$  — величина адсорбции при данном относительном давлении  $P/P_0$ , ммоль/г;  $S_{уд}$  — удельная поверхность сорбента, вычисленная по методу БЭТ, см<sup>2</sup>/г;  $v$  — объем 1 ммоль охлажденного пара при температуре опыта, см<sup>3</sup>.

Величина  $\delta$  соответствует началу гистерезиса. На каждом этапе десорбции принятого сорбента при  $\delta = \text{const}$  имеет место следующая зависимость [37, 45]

$$\Delta V^* = \Delta V \left( \frac{r}{r_K} \right)^2 \quad (\text{VI. 28})$$

где  $\Delta V$  — изменение величины сорбции, выраженной в объеме охлажденного пара при температуре опыта;  $\Delta V^*$  — приращение объема опорожненных пор.

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. 132 [68].

При определении функции распределения пор по радиусам необходима большая точность изотермы адсорбции в обоих направлениях. Поэтому измерение проводят весовым методом с применением пружинных весов Мак-Бена [15, 33, 45, 56, 69].

При использовании уравнения Кельвина делается ряд допущений, которые снижают точность расчетов распределения пор по размерам. Так, например, одним из таких допущений является предположение о цилиндрической форме пор, что часто не совпадает с реальными моделями [37]. 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 [70—73].

Однако, несмотря на условности 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 [74, 75]. Связь между внешним давлением  $P$  и капиллярным сопротивлением в порах твердого тела определяется уравнением капиллярного падения [76]:

$$Shg\rho = -\Pi\sigma\cos\theta_c \quad (\text{VI. 29})$$

Так как  $hg\rho = P$ , то  $SP = -\Pi\sigma\cos\theta_c$  или

$$\frac{S}{\Pi} = -\frac{\sigma\cos\theta_c}{P} \quad (\text{VI. 30})$$

Здесь  $S$  — площадь сечения поры;  $h$  — высота капиллярного падения жидкости;  $g$  — ускорение свободного падения;  $\rho$  — плотность жидкости;  $\Pi$  — периметр поры;  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости;  $\theta_c$  — угол смачивания.

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

$$r_{\text{гидр}} = \frac{r}{2} = -\frac{\sigma\cos\theta_c}{P} \quad (\text{VI. 31})$$

$$r = -\frac{2\sigma\cos\theta_c}{P} \quad (\text{VI. 32})$$

Пористую структуру твердых тел исследуют на установке, состоящей из порометров низкого и высокого давления. Приборы позволяют измерять эквивалентные радиусы пор от 25 до 350 000 Å [76, 77].

**Порометр низкого давления** (рис. 133) предназначен для вакуумирования образцов, заполнения их ртутью и определения

объема наиболее крупных пор. Перед началом опыта исследуемый образец загружают в дилатометр, представляющий собой стеклянный капсюль, плавно переходящий в капилляр. Затем дилатометр взвешивают на технических весах и помещают в цилиндр 13 поромера. Вакуумирование образца производят первоначально

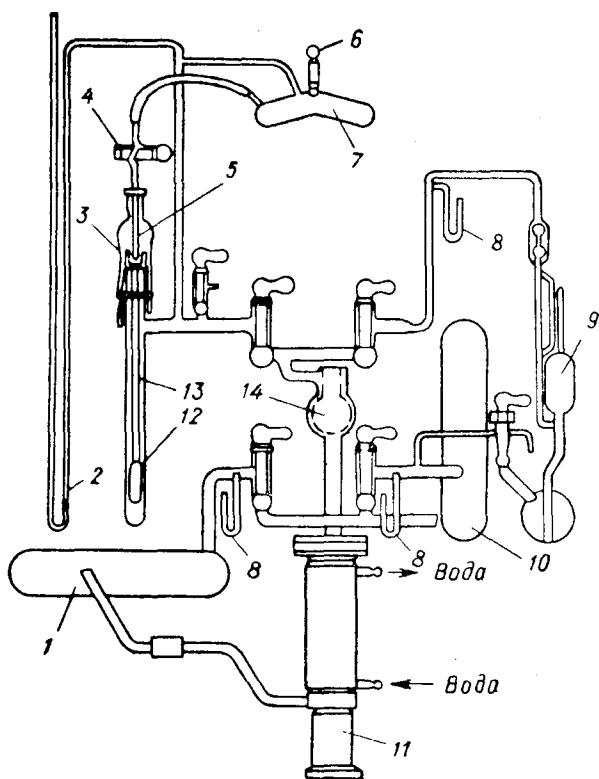


Рис. 133. Схема поромера низкого давления.

1—форбаллон; 2—манометрическая трубка; 3—контакты цилиндра; 4—кран; 5—капилляр для подачи ртути; 6—пробка; 7—сосуд для ртути; 8—ртутный манометр; 9—манометр Мак-Леода; 10—форбаллон; 11—диффузионный насос; 12—дилатометр; 13—цилиндр поромера; 14—ловушка паров ртути.

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  $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. прекращают нагрев и заполняют дилатометр ртутью. Затем отключают форвакуумный насос, замеряют 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 100 мм рт. ст., при этом часть ртути входит в крупные

поры катализатора и сопротивление проволоки изменяется. Давление в поромере повышают до атмосферного, измеряя сопротивление электрической цепи.

**Поромер высокого давления** (рис. 134) позволяет определять объем пор размером от 30 до 60 000 Å. Дилатометр помещают в полость бомбы поромера. Перед повышением давления измеряют начальное сопротивление электрической цепи. Давление в бомбе (60—80 кгс/см<sup>2</sup>) 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, заполняющей поры сорбента при данном давлении в бомбе поромера, рассчитывают по формуле

$$v_{рт} = K_d (R_p - R_0) \quad (VI.33)$$

где  $v_{рт}$  — объем ртути, см<sup>3</sup>;  $K_d$  — константа дилатометра, см<sup>3</sup>/Ом, определяется специальной градуировкой и показывает, какой объем ртути должен войти в поры, чтобы сопротивление электрической цепи изменилось на 1 Ом;  $R_p$  — сопротивление цепи при данном давлении, Ом;  $R_0$  — начальное сопротивление цепи, Ом.

Удельный объем пор (в см<sup>3</sup>/г) составит

$$v_{пор} = \frac{v_{рт} \Delta v}{m} \quad (VI.34)$$

где  $\Delta v$  — поправка на сжатие всего объема ртути в дилатометре (вводят, начиная с давления 10 кгс/см<sup>2</sup>).

Поправку  $\Delta v$  определяют по формуле

$$\Delta v = G_{рт} N_p \quad (VI.35)$$

где  $G_{рт}$  — масса ртути в дилатометре, г;  $N_p$  — средний поправочный коэффициент при соответствующем давлении (табл. 22) [76].

Таблица 22

Средний поправочный коэффициент на сжатие ртути  
в капилляре дилатометра

$P$ , кгс/см <sup>2</sup>	$N_p$	$P$ , кгс/см <sup>2</sup>	$N_p$	$P$ , кгс/см <sup>2</sup>	$N_p$
10,33	$7 \cdot 10^{-6}$	250,00	$4,7 \cdot 10^{-5}$	1100,00	$2 \cdot 10^{-4}$
12,38	$8 \cdot 10^{-6}$	301,00	$4,7 \cdot 10^{-5}$	1266,87	$2,1 \cdot 10^{-4}$
16,58	$8 \cdot 10^{-6}$	370,00	$5,2 \cdot 10^{-5}$	1350,00	$2,3 \cdot 10^{-4}$
21,31	$1 \cdot 10^{-5}$	413,74	$7 \cdot 10^{-5}$	1433,33	$2,5 \cdot 10^{-4}$
40,98	$1,2 \cdot 10^{-5}$	500,000	$1 \cdot 10^{-4}$	1517,24	$2,5 \cdot 10^{-4}$
60,83	$1,7 \cdot 10^{-5}$	550,00	$1 \cdot 10^{-4}$	1603,45	$2,6 \cdot 10^{-4}$
82,50	$1,7 \cdot 10^{-5}$	650,00	$1 \cdot 10^{-4}$	1800,00	$2,7 \cdot 10^{-4}$
107,63	$1,7 \cdot 10^{-5}$	750,00	$1 \cdot 10^{-4}$	2100,00	$3 \cdot 10^{-4}$
150,00	$2,2 \cdot 10^{-5}$	850,00	$1,6 \cdot 10^{-4}$	2400,00	$3,3 \cdot 10^{-4}$
200,00	$3,2 \cdot 10^{-5}$	950,00	$1,7 \cdot 10^{-4}$	2500,00	$3,4 \cdot 10^{-4}$

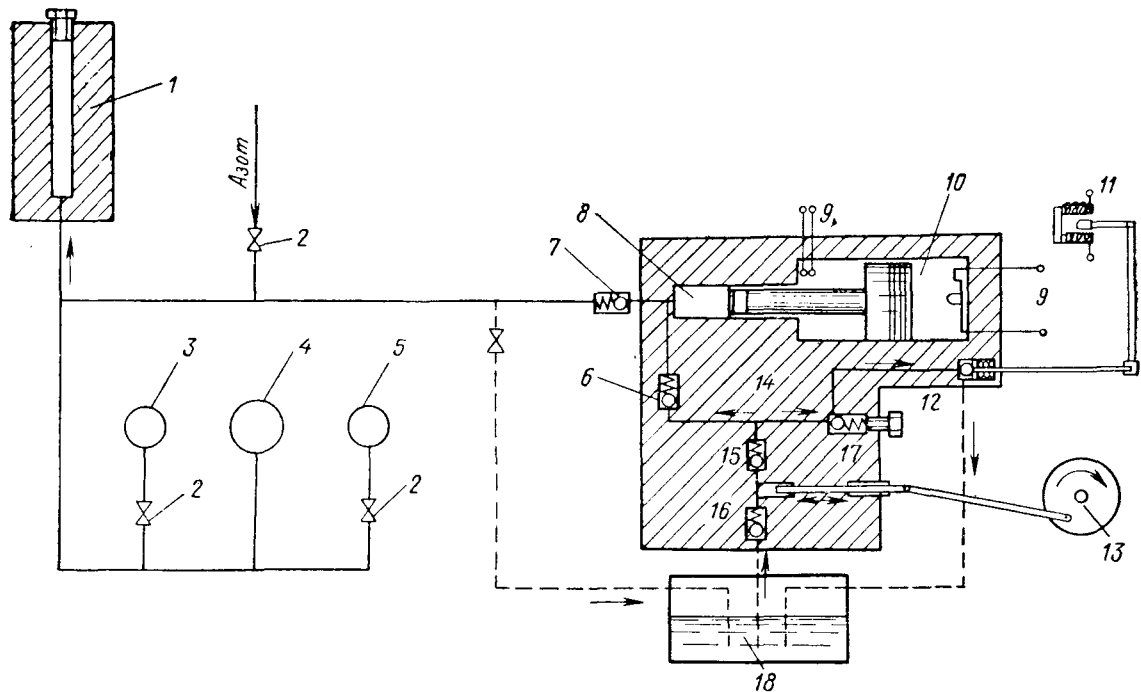


Рис. 134. Схема поромера высокого давления:

1—бомба; 2—кран; 3, 4, 5—манометры на 25, 3000 и 250 кгс/см<sup>2</sup>, соответственно; 6, 7—обратные клапаны; 8—цилиндр высокого давления; 9—электроконтакт; 10—цилиндр низкого давления; 11—электромагнит; 12—предохранительный клапан; 13—электродвигатель; 14—насос; 15—нагнетательный клапан; 16—всасывающий клапан; 17—редукционный клапан; 18—масляный бак; ——— маслопровод под давлением; - - - - - маслопровод без давления.

Эквивалентный радиус капилляров  $r(A)$ , заполняемых при данном давлении  $P$ , равен

$$r = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta_c}{980,665 \cdot 10^3 \cdot P_{\text{прив}}} = \frac{10^8 \cdot 2 \cdot 480 \cdot \cos 140^\circ}{10^3 \cdot 980,665 \cdot P_{\text{прив}}} = \frac{75677}{P_{\text{прив}}} \quad (\text{VI. 36})$$

где  $P_{\text{прив}}$  — приведенное давление, кгс/см<sup>2</sup>;  $\sigma$  — поверхностное натяжение ртути (480 дин·см<sup>-1</sup>); 140° — краевой угол смачивания для ртути.

Приведенное давление определяют по формуле

$$P_{\text{прив}} = P_M + P_{\text{нач}} - h_1 \quad (\text{VI. 37})$$

где  $P_M$  — манометрическое давление, в кгс/см<sup>2</sup>;  $P_{\text{нач}}$  — начальное давление, кгс/см<sup>2</sup>;  $h_1$  — уменьшение давления столба ртути в капилляре дилатометра, кгс/см<sup>2</sup>.

При графическом изображении интегральной порограммы по оси ординат откладывают объем пор  $V_{\text{пор}}$  (см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>) или  $v_{\text{пор}}$  (см<sup>3</sup>/г), а по оси абсцисс — логарифмы их эквивалентных радиусов. Порограммы различных образцов катализаторов приведены в гл. III.

### Определение истинной и кажущейся плотности катализатора

По истинной и кажущейся плотностям можно достаточно точно рассчитать суммарную удельную ( $v_{\text{уд}}$ , см<sup>3</sup>/г) пористость катализатора [77а, 77б].

$$v_{\text{уд}} = \frac{1}{\rho_{\text{каж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ист}}} \quad (\text{VI. 38})$$

где  $\rho_{\text{каж}}$ ,  $\rho_{\text{ист}}$  — кажущаяся и истинная плотности катализатора, соответственно, г/см<sup>3</sup>.

*Истинная плотность — вес единицы объема твердого пористого 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 [67]. Определение ведут 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 °С. 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

$$\rho_{\text{ист}} = \frac{0,879 \cdot m}{A - (B - m)} \quad (\text{VI. 39})$$

где  $m$  — навеска образца, г;  $A$  — вес пикнометра с бензолом, г;  $B$  — вес пикнометра с навеской и бензолом, г; 0,879 — плотность бензола при 20 °С, г/см<sup>3</sup>.



*Кажущаяся плотность — вес единицы объема твердого материала, включая объем пор.*

Кажущуюся плотность определяют на установке, изображенной на рис. 135. Для этого навеску образца помещают в предварительно взвешенный прибор 5. Нижнюю часть прибора вакуумным шлангом соединяют с бюреткой 1, а верхнюю — с форвакуумным насосом, с помощью которого откачивают воздух из образца. Остаточное давление (5—6 мм рт. ст.) замеряют вакуум-манометром 3.

Далее открывают кран 9, и ртуть заполняет образец. Затем краны 9 и 10 закрывают, и ртуть вдавливается в поры под атмосферным давлением. После этого насос отключают, прибор очищают от ртути и взвешивают.

Кажущуюся плотность рассчитывают по формуле

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{13,54 \cdot m}{A - (B - m)} \quad (\text{VI. 40})$$

где  $m$  — навеска образца, г;  $A$  — вес прибора с ртутью, г;  $B$  — вес прибора с образцом и ртутью, г; 13,54 — плотность ртути при 20 °С, г/см<sup>3</sup>.

Суммарную пористость катализатора можно также определить с помощью водопоглощения  $W$  (в % от веса образца) [45, 77]

$$W = \frac{g_1 - g_0}{g_0} \cdot 100\% \quad (\text{VI. 41})$$

где  $g_0$  и  $g_1$  — вес 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*. Если данные других методов необходимо так или иначе интерпретировать для получения упрощенных схематизированных представлений о структуре тел, то электронная микроскопия в известной области размеров свободна от этого ограничения [78—97].

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, носителей и г. д. можно различать три направления исследования: 1) порошков; 2) ультратонких срезов; 3) реплик.

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 [78, 84].

Существует три типа реплик: оксидные, лаковые и напыленные [78, 79]. Наиболее перспективно изучение напыленных реплик, образующихся при конденсации паров различных веществ на изучаемой поверхности. Лучшее разрешение дают реплики, образованные тяжелыми металлами, например, платиной.

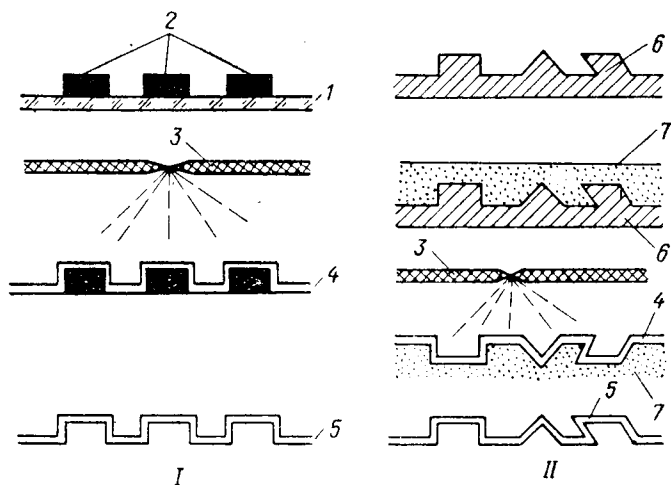


Рис. 136. Схема получения углеродных реплик одноступенчатым (I) и двухступенчатым (II) способами:

1—стеклянная пластинка; 2—частицы образца; 3—графитовый стержень; 4—слой углерода; 5—реплика; 6—образец; 7—промежуточный отпечаток.

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 обладать высокой механической прочностью. Лучшим материалом для удерживающего слоя является углерод [78].

Можно получать 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 оттенением (отложение на объективе слоя материала с высокой рассеивающей способностью для электронов). Оттеняющий слой наносят под небольшим углом испарением материала в вакууме. Высокой контрастности достигают при использовании урана, вольфрама, золота, платины и других веществ. Иногда для оттенения применяют углерод. На рис. 136 дана схема двух основных способов получения углеродных реплик. На рис. 137 показана последовательность операций и возникновение изображения на экране при получении реплик с объектов, образованных контактирующими сферическими частицами. Это часто имеет место при исследовании катализаторов и носителей глобулярного строения [78].

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 при исследовании структуры катализаторов, носителей, адсорбентов [78, 85, 86, 88, 89]. С использованием реплик, полученных разными способами, он дал возможность окончательно установить механизм трансформации структуры алюмосиликатов и силикатов под действием соединений ванадия [64, 90—92].

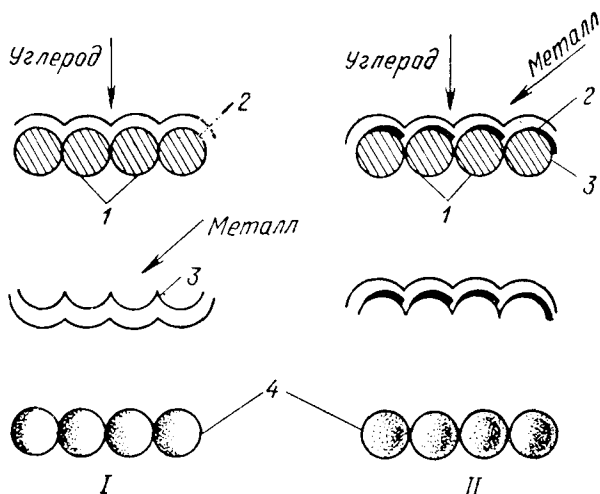


Рис. 137. Схема получения углеродных реплик с тела глобулярного строения:

1—оттенеение углеродной пленки; II—получение предварительно оттененной реплики; I—образец; 2—слой углерода; 3—слой металла; 4—изображение частиц на экране.

Учитывая все вышеизложенное, а главное то, что электронная микроскопия позволяет визуально наблюдать гонкую структуру вещества, этот метод должен получить 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. Основные виды механических испытаний следующие [98]: 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, на износ и истирание.

Статические испытания проводят при плавном и постепенном возрастающем нагружении образца вплоть до его разрушения. При этом в любой момент можно с достаточной точностью измерить усилие, приложенное к образцу.

В случае динамических испытаний к образцу прилагают ударные нагрузки и определяют только общую работу деформации образца.

Испытаниями на износ и истирание выявляют поведение поверхностных слоев материалов после длительного воздействия трения, а также изменение массы образцов [98, 99]. 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 [100—103].

Говоря о том или ином способе определения прочности, можно сформулировать требования, которым должен отвечать выбранный метод [100]:

1. Получение объективных количественных характеристик.
2. Возможность не только сравнивать различные материалы или партии, но и давать абсолютную количественную их оценку.
3. Получение достаточно воспроизводимых результатов.
4. Универсальность, позволяющая проводить испытания катализаторов различной формы и размеров.
5. Полный дисперсный анализ катализаторов, предназначенных для работы в кипящем слое.

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 [101, 102, 104, 105].

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 эти методы получили наиболее широкое применение [45, 98, 106, 107].

**Метод раздавливания гранул** является самым распространенным статическим методом, на котором основан прибор, разработанный в Институте физической химии АН СССР (рис. 138) [100].

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 г до 100 кг. Так как прочность пористых материалов обычно значительно больше зависит от скорости нарастания нагрузки, чем прочность сплошных,

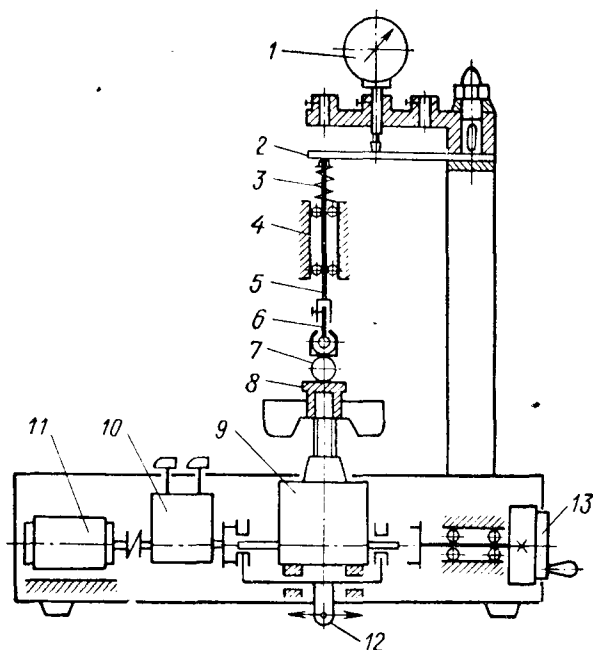


Рис. 138. Прибор МП-2 С для определения механических характеристик пористых дисперсных тел в статических условиях:

1—многооборотный микроиндикатор перемещений; 2—пружина; 3—компенсирующая спиральная пружина; 4—вертикальные направляющие; 5—щиток; 6—шарнир; 7—образец; 8—стол; 9—редуктор; 10—коробка скоростей; 11—электродвигатель; 12—механизм переключения привода; 13—маховик.

в приборе МП-20 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 нужной величины механического поджима гранул, на определенное время включали подачу реагента [105]. По окончании реакции определяли число разрушенных гранул. Однако пока этот метод довольно труден и не может быть универсальным.

## Динамические методы испытания

Динамические испытания проводят на копрах (рис. 139) [100]. Для этого образец помещают на наковальню, куда падает боек. Имеется набор бойков с массами от 0,5 до 100 г. Методика проведения динамических испытаний предусматривает разбивание 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 1 до 125 см. При этом скорость падения бойка  $\omega$  меняется от 40 до 500 см/с и равна

$$\omega = \sqrt{2gh} \quad (\text{VI. 42})$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести.

Энергию падения бойка  $\omega$  и импульс  $I_i$  можно рассчитать по формулам

$$\omega = Mqh \quad (\text{VI. 43})$$

$$I_i = Mw \quad (\text{VI. 44})$$

где  $q$  — доля неразбитых гранул от общего числа испытанных образцов.

Значения  $\omega$  составляют от 0,5 до 12500 г·см, а  $I_i$  — от 20 до 50000 г·см/с.

**Метод истирания** выявляет поведение поверхностных слоев материалов после длительного воздействия сил трения, а также изменение массы образцов. Существует ряд методов определения истираемости контактных масс [90, 100, 108], из которых наиболее достоверными являются испытания в эрлифте [3, 100] 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.

Истирание катализаторов во взвешенном слое осуществляют на установке, изображенной на рис. 140.

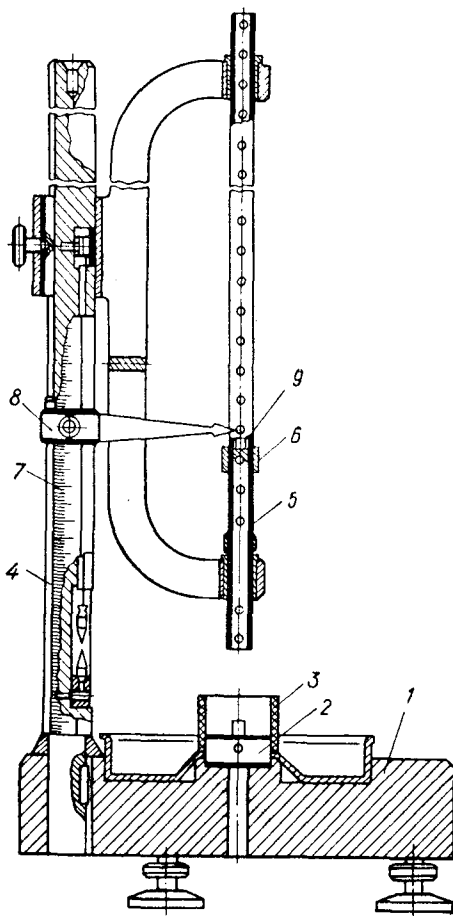


Рис. 139. Копер вертикального типа:  
1—основание; 2—стол; 3—защитный цилиндр; 4—стойка; 5—направляющая; 6—устройство для сбрасывания бойка; 7—шкала; 8—указатель; 9—бойк.

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 (псевдооживление), соответствующим условиям работы катализатора при

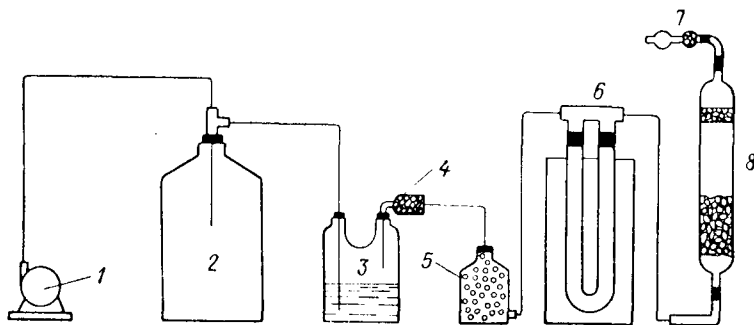


Рис. 140. Установка для определения истираемости контактных масс во взвешенном слое:

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—колонка с катализатором.

его эксплуатации. Через определенные промежутки времени взвешиванием катализатора определяют его убыль. Для контроля также взвешивают ловушку с фильтром 7. Истираемость массы  $I$  (в %) за определенный период времени рассчитывают как отношение убыли в весе катализатора  $\Delta G$  к первоначальному его весу  $G$ :

$$I = \frac{\Delta G}{G} \cdot 100\% \quad (VI.45)$$

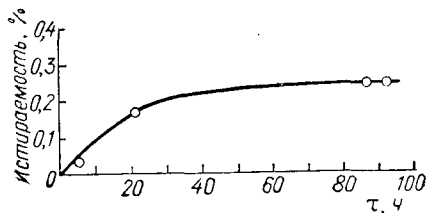


Рис. 141. Зависимость истираемости ванадиевой контактной массы КС от времени.

На рис. 141 представлено изменение истираемости от времени для износоустойчивого ванадиевого катализатора КС с зернами неправильной формы.

Степень истираемости (после начального периода обкатки зерен равно  $\sim 20$ — $25$  ч) составляет  $\sim 1\%$  в месяц.

Центробежная мельница [45, 100] обеспечивает высокие скорости частиц, создаваемые быстро вращающейся крылаткой с радиусом всего несколько сантиметров при скорости вращения крылатки 3000 об/мин. В такой мельнице (рис. 142) 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.

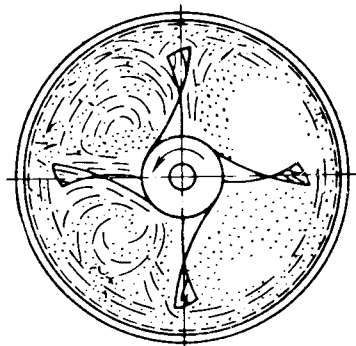


Рис. 142. Схема центробежной мельницы.

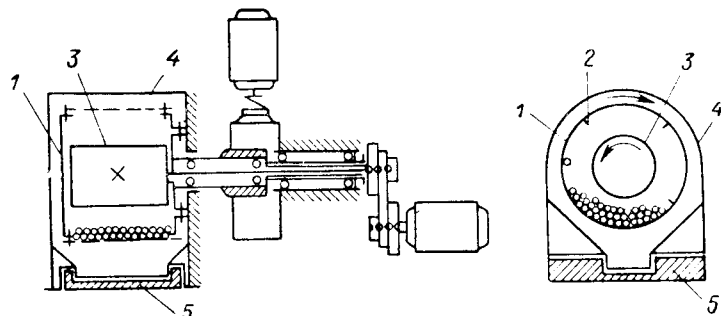


Рис. 143. Приборы МП-8И:

1 — наружный барабан; 2 — лопасть; 3 — внутренний барабан; 4 — корпус; 5 — поддон.

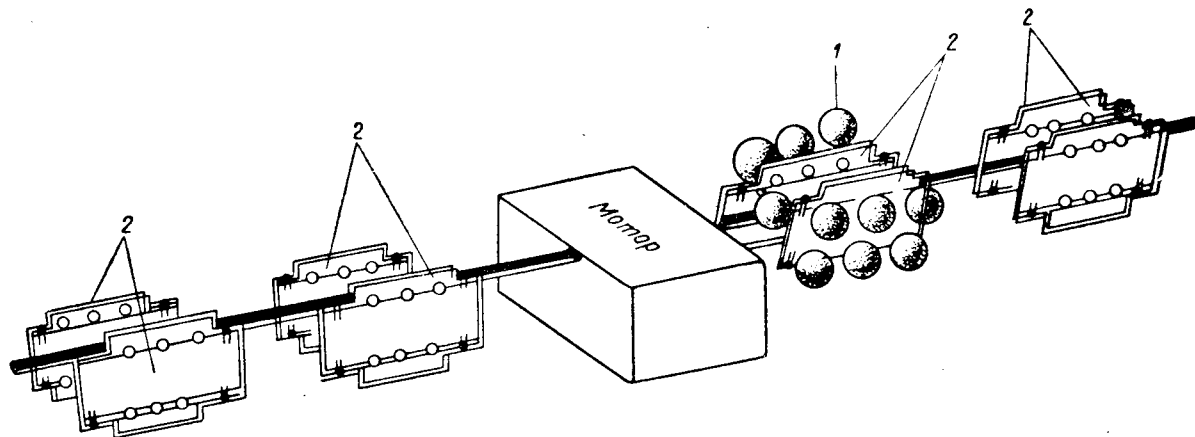


Рис. 144. Устройство для определения истираемости катализатора экспресс-методом:  
1 — колба с образцом катализатора; 2 — приспособление для крепления колб.



Прибор МП-8И (рис. 143) [100, 109] 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 со скоростью 30—200 об/мин и пересыпает гранулы на другой барабан 3, скорость 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 [100, 109]. 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 [108]. Однако необходимость нагрева прибора до температуры катализа и агрессивность сред весьма сильно осложняет работу и во многих случаях приводит к невозможности применения прибора в условиях катализа.

*Экспресс-анализ* истираемости катализаторов может быть произведен на приборе, изображенном на рис. 144 [110]. Прибор прост в работе, на нем одновременно можно испытывать несколько проб катализатора. Мотор прибора приводит в возвратно-поступательное движение в вертикальном направлении колбы с катализатором, которые совершают движение вверх и вниз, при этом зерна ударяются друг о друга и о стенки сосуда — происходит истирание.

Таким устройством для истирания может служить серийно выпускаемый венгерский прибор «Labog» для встряхивания колб с жидкостями. Оценка средней скорости движения частиц  $\omega$ , которая пропорциональна амплитуде  $A$  и частоте  $\nu$ , дает при  $A \approx 2,5$  см и  $\nu \approx 7$  с<sup>-1</sup>  $\omega = 70$  см/с. Такая скорость значительно выше скорости движения твердой фазы в процессах со взвешенным слоем. Средние линейные скорости частиц, предназначенные для работы в кипящем слое, составляют 4—6 см/с [111]. 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, — достаточна 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 (VI.45).

Кратковременные испытания в форсированном режиме на установке, позволяющей загрузить большое количество проб, дают возможность повысить достоверность результатов и дать более ис-

черпывающую характеристику партии катализатора при статистической обработке получающихся данных.

Статистическими параметрами, которыми можно охарактеризовать партию, является средняя истираемость (в %)

$$I_{\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i \quad (\text{VI. 46})$$

и среднеквадратичное отклонение

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - I_{\text{cp}})^2}{n - 1}} \quad (\text{VI. 47})$$

где  $n$ —число испытываемых проб;  $I_i$ —истираемость  $i$ -ой пробы, %.

Параметр  $\sigma$ , являющийся мерой рассеяния результатов испытания по каждой партии катализатора, отражает степень ее однородности. Заметим, что ни  $I_{\text{cp}}$ , ни  $\sigma$  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, дающим относительную прочность катализаторов, необходимо сопоставить полученные данные с абсолютным износом (в %) 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  $\sim 1,1$  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 фабриках. 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.

## МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Термостатические методы находят все более широкое применение и становятся не только основными в фазовом анализе, но и весьма чувствительными объективными методами для глубокого исследования свойств веществ. При помощи термографии можно изучать фазовый состав и устанавливать температурные границы существования различных соединений.

Под термическим анализом понимают совокупность методов регистрации температуры в произвольно выбранной точке исследуемого вещества (или какой-нибудь функции от температуры), проводимой при непрерывном нагреве или охлаждении вещества по определенной программе [112—121].

Для проведения эксперимента исследуемое вещество доводят до заданной температуры при непрерывной ее регистрации. Это производят или визуально с помощью термоизмерительного прибора или автоматически терморегистрирующей аппаратурой. Результаты эксперимента представляются кривыми зависимости температуры выбранной точки вещества (или функции от нее) от времени

$$t = f(\tau) \quad \text{или} \quad u = f_1(\tau) \quad (\text{VI. 48})$$

где  $t$  — температура выбранной точки внутри вещества;  $\tau$  — время;  $u$  — некоторая функция от температуры [105—107].

Если при нагревании или охлаждении в исследуемом веществе происходит какое-либо фазовое превращение или химическая реакция, то тепловой режим внутри вещества нарушается. Это вызывает отклонение скорости изменения температуры (или функции от нее), что проявляется на кривых в форме характерных изломов, горбов и т. д. (см. гл. IV, рис. 65). Наличие таких аномальных участков на кривой свидетельствует о происходящих превращениях вещества в определенном интервале температур.

Принцип дифференциально-термического анализа (ДТА) впервые был использован Ле-Шателье в 1887 г. для испытания глинистых минералов [114]. В 1904 г. Курнаков завершил работу по созданию пирометра — автоматического прибора для регистрации изменения температур во времени [115].

Регистрация тепловых процессов в координатах температура-время недостаточно чувствительна, так как отражение эффектов на термограммах соответствует только отклонениям плавной кривой нагревания или охлаждения в ту или иную сторону от ее направления в отсутствие эффекта. Обычно кривые нагревания или охлаждения снимают по замерам температуры в середине тигля с исследуемым веществом. При этом разность температур между стенкой тигля и центральной частью навески может быть довольно значительной (100—150° С), что создает отклонения на кривой простой записи; указанное явление приводит к тому, что часто незначительные тепловые эффекты не могут быть даже обнаружены на кривых. Дифференциальная запись [116] регистрирует разность температур между веществом изучаемым и индифферентным, не испытывающим в исследуемом интервале температур никаких термических превращений (эталон); эталон также помещается в сплав одновременно с образцом и по возможности в одинаковые условия [117, 118].

Метод ДТА позволяет использовать кривые для определения количественных соотношений в системе [118, 119], мерой которых является площадь, ограниченная пиком кривой. Расчет по данным эксперимента может быть выполнен с точностью лишь 5—10%. В связи с этим, наряду с дифференциально-термическим анализом существуют и термогравиметрические методы, позволяющие следить за термическим изменением веса с гораздо большей точностью [120].

**Дериватограф.** В настоящее время для комплексного термического анализа широко применяется дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрден (рис. 145) [121]. Этот прибор позволяет вместе с термическими кривыми регистрировать для одного и того же образца как кривую потери веса, так и кривую зависимости скорости потери веса от времени.

При нагревании испытуемого образца в электрической печи 1 вследствие изменения веса образца стрелка весов отклоняется, в результате чего световой луч через щель 9 регистрирует термогравиметрическую кривую ( $TG$ ) на светочувствительной бумаге, закрепленной на регистрирующем барабане 17. Прибор при помощи катушки 11, подвешенной к коромыслу весов и перемещающейся в силовом токе постоянного магнита 10, одновременно измеряет и скорость изменения веса. В подвижной катушке индуцируется ток с напряжением, пропорциональным скорости отклонения весов. Световой луч гальванометра 12, присоединенного к клеммам катушки, регистрирует на фотобумаге производную кривую основной термогравиметрической диаграммы ( $DTG$ ). Тигель, в который

помещен испытуемый образец 3 (как это видно на увеличенном рисунке) имеет такую форму, что спай термопары 6, вмонтированный в фарфоровую трубку 4,

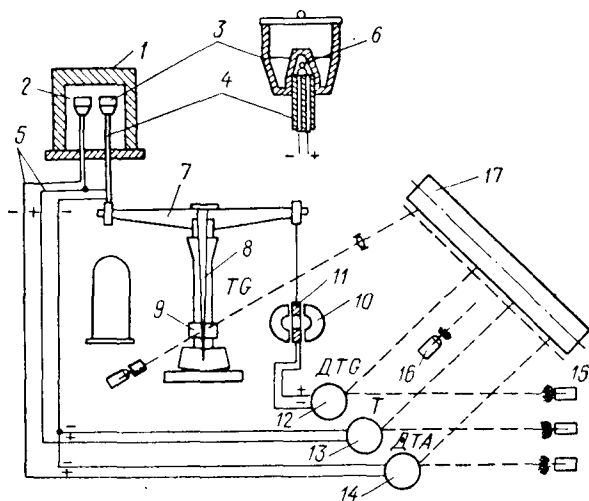


Рис. 145. Схема дериватографа:

1—свинец; 2—эталон; 3—образец; 4—трубка; 5—термопара; 6—пайка термопары; 7—весы; 8—стрелка весов; 9—цель; 10—постоянный магнит; 11—катушка; 12—14—гальванометры; 15—шаблон; 16—лампа; 17—регистрирующий барабан.

несущей тигель, может устанавливаться во внутренней полости образца, а также во впадине тигля. Данная термопара включена навстречу другой термопаре 5, входящей в середину другого тигля 2, заполненного известным веществом. Световой луч гальванометра 14, присоединенного к клеммам термопар, регистрирует на фотобумаге кривую дифференциального термоанализа (ДТА). Прибор регистрирует также кривую изменения температуры ( $T$ ) образца при помощи третьего гальванометра 13, подключенного к клеммам термопары 6, входящей во внутреннюю полость образца. Подводя к щели регистрирующего барабана шаблон 15, просвечивая его лампой 16 и поворачивая барабан 17, верхнюю часть термограммы еще до начала исследования снабжают шкалой с калировкой по температуре, а нижнюю часть — с калировкой по весу.

На рис. 146 изображена дериватограмма, подлежащая оценке. Кроме кривых  $TG$  (1),  $T$  (2), ДТА (3), ДТГ (4), видны штрихи, соответствующие весу (5) и температуре (6).

Приведенное выше рассмотрение работы дериватографа свидетельствует о широких возможностях термического анализа, который может быть применен в качестве метода: 1) идентификации отдельных химических соединений; 2) качественного, а иногда и количественного фазового анализа механических смесей; 3) физико-химического анализа; 4) определения кинетических и термодинамических параметров фазового превращения [112].

В настоящее время стремительно расширяется набор методов, позволяющих исследовать катализаторы и катализ. Это — изучение

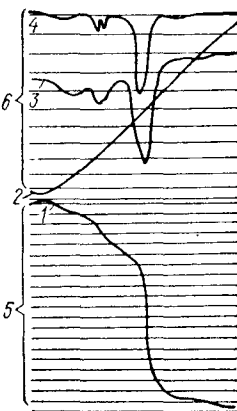


Рис. 146. Термограмма:

1— $TG$ ; 2— $T$ ; 3—ДТА; 4—ДТГ; 5—градировка по весу; 6—градировка по температуре.

полупроводниковых, фотоэлектрических и магнитных свойств контактных масс; определение кислотности их поверхности; исследование химических и физических изменений, сопровождающих процесс адсорбции на катализаторах и множество других.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К., Слинко М. Г., Хим. пром., № 1, 19 (1955).
2. Боресков Г. К., Катализ, ч. 1 и 2, СО Изд. «Наука», Новосибирск, 1971.
3. Киперман С. Л., Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, Изд. «Наука», 1964.
4. Киперман С. Л., Кинетика и катализ, 13, № 3 (1972).
5. Елович С. Ю., Розинг В. С., Проблемы кинетики и катализа, 3, 449 (1937).
6. Вассерберг В. Э., Кинетика и катализ, 3, 556 (1962).
7. Farfas A., Melville H. W., Experimental Methods in Gas Reaction, London, 1939.
8. Пшежецкий С. Я., Рубинштейн Р. Н., ЖФХ, 20, 1127, 1421 (1946); 21, 449, 659 (1947).
9. Баландин А. А., Вестн. МГУ, № 4, 137 (1957).
10. Wright J. H., Black J. H., J. Ciull, J. Chem. Educ., 33, 543 (1956).
11. Chambre P. L., Appl. Sci. Res., A9, 157 (1960).
12. Watt G. W., Walling M. T., J. Phys. Chem., 59, 7 (1955).
13. Годес О. М., Изв. АН СССР. ОХН, № 5, 483 (1946).
14. Панченков Г. М., ЖФХ, 26, 453 (1952).
15. Экспериментальные методы исследования катализа, под ред. Андерсона Р., Изд. «Мир», 1972.
16. Ройтер В. А., сб. «Катализ и катализаторы», вып. 8, Киев, Изд. «Наукова думка», 1971, стр. 3.
17. Жаворонков Н. М., Аэров М. Э., Умник Н. И., ЖОХ, 23, 3421 (1949).
18. Стадник В. П., Корнейчук Г. П., Укр. хим. ж., 30, 3, 252 (1964).
19. Темкин М. И., Кинетика и катализ, 3, 4509 (1962).
20. Watt G. W., Walling M. T., J. Phys. Chem., 59, 7 (1955).
21. Брунс Б. П., Шурмовская Н. А., ЖФХ, 24, 1174 (1950).
22. Боресков Г. К., Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954.
23. Апельбаум Л. О., Темкин М. И., ЖФХ, 22, 179 (1948).
24. Пшежецкий С. Я., Каменецкая С. А., Там же, 23, 136 (1949).
25. Темкин М. И., Киперман С. Л., Лукьянова Л. И., ДАН СССР, 74, № 4, 763 (1950).
26. Мухленов И. П. и др. Катализ в кипящем слое, Изд. «Химия», 1971.
27. Боресков Г. К., Буянов Р. А., Иванов А. А., Кинетика и катализ, 8, № 1, 153 (1967).
28. Боресков Г. К., Слинко М. Г., Филиппова А. Г., ДАН СССР, 92, 353 (1953).
29. Померанцев В. М., Мухленов И. П., Трабер Д. Г., ЖПХ, 36, 754 (1963).
30. Аэров М. Э., Годес О. М., Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем, Изд. «Химия», 1968.
31. Лева М., Псевдооживление, Гостоптехиздат, 1961.
32. Taylor H. S., Am. Scientist, 34, 553 (1946).
33. Мак-Бен Дж. В., Сорбция газов и паров твердыми телами, Госхимиздат, 1934.
34. Брунауэр С., Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948.
35. Карнаухов А. П., Кинетика и катализ, 12, № 6, 1520 (1971)

36. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования», ИЛ, 1955, стр. 276, 328.
37. Грег С., Синг К., Адсорбция, удельная поверхность, пористость, Изд «Мир», 1970.
38. Межфазовая граница. Газ — твердое тело, под ред. Флада Э., Изд. «Мир», 1970.
39. Langmuir I., J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916).
40. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *ibid.*, 60, 309 (1938).
41. Brunauer S. a. oth., *ibid.*, 62, 1723 (1940).
42. Brunauer S., Emmett P. H., *ibid.*, 57, 1754 (1935).
43. Emmett P. H., Brunauer S., *ibid.*, 59, 1553 (1937).
44. Jones D. C., J. Chem. Soc., 1951, 126.
45. Иоффе И. И., Письмен Л. М., Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», 1965.
46. Davis R. T., Dewitt T. W., Emmett P. H., J. Phys. Chem., 51, 1232 (1947).
47. Locke White, *ibid.*, 51, 644 (1947).
48. Pierce C., Ewing B., *ibid.*, 68, 2562 (1964).
49. Gregg S. J., Sing K. S. W., *ibid.*, 56, 388 (1952).
50. Young D. M., Crowell A. D., Physical Adsorption of Gases, London, 1962.
51. Nelsen F. M., Eggertsen F. T., *Analyt. Chem.*, 30, 1387 (1958).
52. Haby A. J., J. Appl. Chem., 13, 392 (1963).
53. Буянов И. Е., Карнаухова А. П., Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, СО Изд. «Наука», 1965.
54. Буянова Н. Е., Карнаухова А. П., Рыбак В. Т., Кинетика и катализ, 13, № 3, 762 (1972).
55. Рогинский С. З. и др., Кинетика и катализ, 1, № 2, 287 (1960).
56. Рогинский С. З., Яновский М. И., Берман А. Д., Основы применения хроматографии в катализе, Изд. «Наука», 1972.
57. Naur A. W., *Angew. Chem.*, 68, № 7, 238 (1956).
58. Noble, I. S. A. *Journal*, 8, № 6 (1961).
59. Мак-Нейр Г., Бонелли Э., Введение в газовую хроматографию, Изд. «Мир», 1970.
60. Фроловский П. А., Хроматография газов, Изд. «Недра», 1969.
61. Müller Y., *Rev. Pure Appl. Chem.*, 19, 151 (1969).
62. Сб. «Методы исследования катализаторов и каталитических реакций», вып. 4, Новосибирск, 1971, стр. 96.
63. Карнаухова А. П., Кинетика и катализ, 12, № 6, 1520 (1971).
64. Сб. «Методы исследования катализаторов и каталитических реакций», вып. 2, Новосибирск, 1965, стр. 3, 152, 299.
65. Агрономов А. Е., Мордашов Ю. С., *Вестн. МГУ. Сер. хим.*, № 25 (1960).
66. Бутягин Л. Ю., Елович С. Ю., *ЖФХ*, 26, 692 (1952).
67. Томас Дж., Томас У., Гетерогенный катализ, Изд. «Мир», 1969.
68. Герасимов Я. И. и др., Курс физической химии, 1. Изд. «Химия», М., 1970, стр. 490.
69. McVain Y. W., Vack A. M., J. Am. Chem. Sci., 48, 690 (1926).
70. Радужкевич Л. В., *Изв. АН СССР, ОХН*, № 3, 285 (1958); № 4, 403, 1958; № 5, 756, 1961.
71. Аристов Б. Г., Карнаухова А. П., Киселев А. В., *ЖФХ*, 36, 1159 (1962).
72. Карнаухова А. П., Киселев А. В., *ЖФХ*, 31, 2635 (1957).
73. Аристов Б. Г. и др., Там же, 36, 1497 (1962).
74. Waschburn E. W., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 7, 115 (1921).
75. Drake L. C., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 4780 (1949).
76. Плаченов Т. Г., Ртутная порометрическая установка П-5М, изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1961.

77. Wiggs P. K. C., in «The Structure and Properties of Porous Solids», London, 1958, p. 183.
- 77a. Джейкобс П., Томпкинс Ф., Химия твердого состояния, ИЛ, 1961, стр. 144.
- 77б. Горошко О. Н., Бондарь П. Г., сб. «Катализ и катализаторы», вып. 7, Изд. «Наукова Думка», Киев, 1971, стр. 94.
78. Лукьянович В. М., Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд. АН СССР, 1960.
79. Электронная микроскопия, под ред. Лебедева А. А., ГИТТЛ, 1954.
80. Лейзенганг З., Электронная микроскопия, ИЛ, 1960.
81. Малевский Ю. Б., Электронная микроскопия в промышленности, изд. «Наукова Думка», Киев, 1964.
82. Сушкин Н. Г., Электронный микроскоп, Гостехиздат, 1949.
83. Рубинштейн А. М., Дашевский М. И., Прибытков Н. А., Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 431 (1957).
84. Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд. АН СССР, 1958, стр. 19.
85. Киселев А. В., ДАН СССР, 98, 427 (1954).
86. Киселев А. В. и др., Коллоидн. ж., 20, 52 (1958).
87. Айлер Р. К., Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Стройиздат, 1959.
88. Киселев А. В. и др., ЖФХ, 30, 2149 (1956).
89. Мирский Я. В., Коллоидн. ж., 19, 696 (1957).
90. Добкина Е. И., Автореф. канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, 1965.
91. Мухленов И. П. и др., ЖПХ, 44, 3643 (1971).
92. Сафонов И. С. и др., Хим. пром., № 9, 687 (1970).
93. Кейер Н. П., Проблемы кинетики и катализа, 10, 273 (1960).
94. Бонч-Бруевич В. Л., Волькенштейн Ф. Ф., Проблемы кинетики и катализа, 8, 218 (1955).
95. Теренин А. Н., Там же, 10, 214 (1960).
96. Кейер Н. П., Рогинский С. З., ДАН СССР, 57, 157 (1947).
97. Дистлер Г. И., Дарюсина С. А., Герасимов Ю. М., Там же, 154, 1328 (1964).
98. Авдеев Б. А., Техника определения механических свойств материалов, Изд. «Машиностроение», 1965.
99. Кирносов В. И., Яновский И. И., Машины и приборы для испытания материалов, Машгиз, 1957.
100. Щукин Е. Д., Бессонов А. Н., Паранский С. А., Механические испытания катализаторов и сорбентов, Изд. «Наука», 1971.
101. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д., Марголис Л. Я., ДАН СССР, 154, 695 (1964).
102. Щукин Е. Д., Конторович С. И., Кинетика и катализ, 9, № 5, 1133 (1968).
103. Сорбенты. Методы испытаний. ГОСТ 16187—70; ГОСТ 16190—70, изд. Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1970.
104. Слепнева А. Т., Липкинд Б. А., Щукин Е. Д., Хим. и технол. топ-лив и масел, 3, 8 (1967).
105. Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А., Физико-химическая механика металлов, Изд. АН СССР, 1962.
106. Стерлигов А. В., Брещенко Е. М., Кинетика и катализ, 5, 3 (1964).
107. Дуденков А. В., Зам. лаб., № 5, 618 (1966).
108. Паранский С. А. и др., Кинетика и катализ, 12, № 2, 473 (1971).
109. Щукин Е. Д. и др., авт. свид. № 230486, 1968; Бюлл. изобрет., № 34 (1968).
110. Мухленов И. П. и др., Кинетика и катализ, 11, № 3, 771 (1970).
111. Гельперин Н. И., Айнштейн В. Г., Кваша В. Б., Основы техники псевдооживления, Изд. «Химия», 1967.
112. Пилоян Г. О., Введение в теорию термического анализа, Изд. «Наука», 1964.

113. Берг Л. Г., Введение в термографию, Изд. «Наука», 1969.
114. Le Chatelier H., Bull. Soc. Franc. Min., 10, 204 (1887).
115. Курнаков Н. С., ЖРФХО, 36, 841 (1904).
116. Roberts-Austen W. C., Proc. Roy. Soc., 49, 343, 543 (1891).
117. Cial-termikus elemzes. Műszaki Könyv-kiado, Budapest, 1958.
118. Берг Л. Г., ДАН СССР, 49, 672 (1945).
119. Varshad I., Am. Min., 37, 667 (1952).
120. Келер Э. К., Кузнецов А. К., Ж. неорг. хим., 1, № 6, 1292 (1956).
121. Paulik F., Paulik J., Erdey L., венг. пат. 1961; Z96Z; Erdey L., Paulik F., Paulik J., Acta chim. Hung., 10, 61 (1965).
122. Барнард А., Теоретические основы неорганической химии, Изд. «Мир», 1968.



Предисловие . . . . .	3
<i>Глава I. Введение. Роль катализаторов в химической промышленности и народном хозяйстве</i> . . . . .	5
Возникновение и развитие катализа . . . . .	5
Значение катализаторов в народном хозяйстве . . . . .	6
Роль и место каталитического процесса в технологической схеме производства . . . . .	12
Литература . . . . .	16
<i>Глава II. Общие сведения о катализе и катализаторах</i> . . . . .	19
Основные понятия . . . . .	19
Стадии каталитического действия . . . . .	28
Связь активности катализаторов с положением элементов в Периодической системе . . . . .	33
Активность контактных масс . . . . .	36
Типы процессов и реакторов . . . . .	41
Каталитические процессы в газах . . . . .	42
Каталитические процессы в жидкой фазе . . . . .	52
Литература . . . . .	54
<i>Глава III. Промышленные катализаторы</i> . . . . .	57
Основные требования к катализаторам при эксплуатации в промышленных реакторах . . . . .	57
Отравление катализаторов . . . . .	63
Истинное отравление . . . . .	63
Отравление в результате блокировки . . . . .	68
Регенерация контактных масс . . . . .	69
Пористая структура контактных масс и ее роль в катализе . . . . .	70
Области протекания процесса . . . . .	71
Сравнение активности моно-, би- и мультидисперсных катализаторов . . . . .	76
Методы создания пористой структуры . . . . .	85
Литература . . . . .	89
<i>Глава IV. Производство катализаторов</i> . . . . .	94
Основные положения . . . . .	94
Осажденные контактные массы . . . . .	98
Общая технологическая схема . . . . .	99
Производство алюмосиликатных катализаторов . . . . .	105
Производство бариевой алюмованадиевой контактной массы (БАВ) . . . . .	116
Производство таблетированных железохромовых катализаторов конверсии окиси углерода . . . . .	121
Производство кадмий-кальций-фосфатного катализатора синтеза ацетальдегида из ацетиленя . . . . .	124
Катализаторы на носителях, получаемые методом пропитки . . . . .	127

Общая характеристика способа . . . . .	127
Методы пропитки . . . . .	134
Характеристика важнейших носителей . . . . .	135
Примеры производства отдельных контактных масс . . . . .	140
Контактные массы, получаемые механическим смешением компонентов . . . . .	150
Основные процессы . . . . .	150
Цинк-хромовый катализатор синтеза метанола . . . . .	153
Сульфо-ванадато-диатомитовая контактная масса (СВД) . . . . .	154
Железоокисный катализатор окисления сернистого ангидрида . . . . .	156
Плавленные и скелетные контактные массы . . . . .	157
Общие сведения о плавленных катализаторах . . . . .	157
Платиновый сетчатый катализатор окисления аммиака . . . . .	160
Железные катализаторы синтеза аммиака . . . . .	162
Плавленая пятиокись ванадия . . . . .	165
Производство скелетных катализаторов . . . . .	165
Катализаторы на основе природных глин, цеолитов, ионообменных смол . . . . .	168
Природные катализаторы и их активация . . . . .	168
Цеолитные катализаторы . . . . .	171
Органические контактные массы . . . . .	174
Катализаторы Циглера — Натта гетерогенного типа . . . . .	178
Л и т е р а т у р а . . . . .	181
<b>Глава V. Оборудование катализаторных производств . . . . .</b>	<b>188</b>
Реакторы для жидкофазных процессов . . . . .	188
Реакторы с перемешивающими устройствами . . . . .	189
Пропиточные аппараты и машины . . . . .	204
Аппараты для выпаривания . . . . .	206
Аппараты для сгущения и разделения суспензий . . . . .	208
Отстойники-сгустители . . . . .	209
Гидроциклоны . . . . .	210
Фильтры . . . . .	212
Оборудование для сушки и термообработки . . . . .	231
Сушилки . . . . .	232
Прокалочные печи . . . . .	250
Машины для проведения механических процессов . . . . .	256
Дробилки и мельницы . . . . .	256
Грохоты . . . . .	261
Смесители сыпучих и пастообразных материалов . . . . .	261
Машины для формовки и грануляции . . . . .	266
Л и т е р а т у р а . . . . .	276
<b>Глава VI. Методы исследования катализаторов . . . . .</b>	<b>281</b>
Методы определения активности катализаторов . . . . .	281
Статический метод . . . . .	282
Проточные (динамические) методы . . . . .	284
Исследование структуры . . . . .	292
Адсорбция как способ определения поверхности . . . . .	292
Методы определения поверхности по изотермам адсорбции . . . . .	295
Адсорбционный метод определения радиусов пор . . . . .	311
Ртутная порометрия . . . . .	303
Определение истинной и кажущейся плотности катализатора . . . . .	307
Исследование структуры методом электронной микроскопии . . . . .	308
Определение механической прочности катализаторов . . . . .	310
Статические методы испытания . . . . .	311
Динамические методы испытания . . . . .	313
Методы термического анализа . . . . .	317
Л и т е р а т у р а . . . . .	320

*Иван Петрович Мухленов,  
Елена Исааковна Добкина,  
Валентина Ивановна Дерюжкина,  
Валерий Евгеньевич Сороко*

**ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Редактор Е. А. Подгорная  
Техн. редактор З. Е. Маркова  
Переплет художника И. М. Сенского  
Корректор Л. С. Александрова

М-09023. Сдано в наб. 24/VIII 1973 г. Подп. к печ. 8/I 1974 г.  
Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 3. Усл. печ. л. 20,5.  
Уч.-изд. л. 22,86. Тираж 4700 экз. Заказ № 746.  
Изд. № 273. Цена 1 р. 34 к.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение,  
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете  
Совета Министров СССР по делам издательств,  
полиграфии и книжной торговли  
198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский пр., 29

# ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

## ИМЕЕТСЯ В ПРОДАЖЕ

**Киселев В. М. Ректификация в химической промышленности.** 1973 г., 56 стр., цена 12 коп.

Ректификация и перегонка являются широко распространенными процессами химической технологии при разделении смесей жидкостей на компоненты. В предлагаемой читателю брошюре в популярной форме рассказывается об основах теории процесса ректификации, типовом и более перспективном новом оборудовании, основах автоматизации и правилах безопасной эксплуатации ректификационных установок.

Брошюра предназначена для рабочих и мастеров химической промышленности. Кроме того, она может быть использована в качестве учебного пособия в профессионально-технических училищах.

**Курочкина М. И. Взвешенный слой в химической промышленности.** 1972 г., 88 стр., цена 19 коп.

Взвешенный слой широко применяется в сушке и кристаллизации, адсорбции и десорбции, обжиге, катализе и других процессах химической технологии.

В брошюре в популярной форме излагаются основные понятия, приводятся расчетные характеристики метода взвешенного слоя, а также дается краткий обзор его применения в химической промышленности. Рассматриваются конструкции аппаратов, вспомогательного оборудования и транспортных устройств. Особое внимание уделено вопросам техники безопасности при работе с тонкоизмельченными твердыми материалами, обрабатываемыми во взвешенном слое.

Книга предназначена для рабочих и мастеров химической промышленности. Кроме того, она может быть использована в качестве учебного пособия в профессионально-технических училищах.

Книги можно приобрести в местных книжных магазинах, расширяющих научно-техническую литературу. В случае отсутствия книг в магазинах направляйте заказы по адресам: 198147, Ленинград, Московский пр., 54, отдел «Книга — почтой» магазина № 21 «Книги по химии» или 103050, Москва, ул. Медведова, 1, отдел «Книга — почтой» магазина № 8 «Техническая книга».

Книги будут высланы наложенным платежом.

# ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

## ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ

Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд. 2-е, пер. и доп., 40 л., цена 1 р. 64 к.

Книга является вторым изданием учебного пособия (первое вышло в 1961 г. в изд-ве МГУ) по химической кинетике и катализу и соответствует программе специального учебного курса химических вузов и факультетов.

В книге рассмотрены формальная кинетика химических реакций в статических условиях и в потоке, общие закономерности распада и образования молекул, основы теории столкновений и переходного состояния, теории моно- и тримолекулярных реакций, кинетика реакций в растворах, теория цепных реакций, фотохимических реакций, кинетика химических реакций под действием излучений высокой энергии, современные теории гомогенных и гетерогенных каталитических реакций. Достаточно подробно дан вывод всех формул; в приложениях кратко изложены необходимые для полного освоения материала разделы теоретической физики.

Книга предназначена для студентов старших курсов химических факультетов университетов и химико-технологических вузов, а также будет полезна для аспирантов, инженеров-химиков и научных работников, осваивающих или использующих в своей работе методы химической кинетики и катализа.

**Коррозия и защита химической аппаратуры, т. IX.** Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность, под ред. А. М. Сухотина, 45 л., цена 2 р. 59 к.

Девятый том справочника состоит из двух частей.

Первая посвящена коррозии и защите аппаратуры нефтеперерабатывающих предприятий. Рассмотрены особенности работы аппаратуры на всех стадиях подготовки и переработки нефти, включая их очистку, первичную перегонку, крекинг и риформинг, разделение и очистку нефтепродуктов.

Вторая часть содержит обобщение опыта эксплуатации заводов и цехов, занятых производством химических продуктов из нефтяного сырья. Особое внимание уделено выбору материалов для аппаратуры оксосинтеза и процессов гидрирования при получении высокооктанового бензина и ароматических углеводородов.

В справочнике содержатся полные и подробные рекомендации по выбору и защите конструкционных материалов.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников нефтеперерабатывающей, нефтехимической и смежных отраслей промышленности, а также на работников проектных организаций. Она может служить пособием для студентов нефтяных и химических вузов и учащихся техникумов.

**Предварительные заказы на эти книги можно оформить в магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.**

1p. 34k

144  
19176

*a*