

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Часть 3

Технология катализаторов
Методы приготовления
катализаторов



ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Часть 3. Технология катализаторов. Методы приготовления катализаторов

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Составители Д.А. Горлушко, Ю.Б. Швалёв

Издательство
Томского политехнического университета
2021



УДК 66+66.097.3(075.8)

ББК 35+35.20я73

О-28

- О-28 **Общая химическая технология. Часть 3. Технология катализаторов. Методы приготовления катализаторов** : учебное пособие / сост. : Д.А. Горлушко, Ю.Б. Швалёв ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – 80 с.

В пособии рассматриваются основные области протекания гетерогенных каталитических процессов для крупнотоннажных производств неорганических веществ. Описаны базовые методы приготовления катализаторов, основанные на осаждении, смешении, нанесении активного компонента на носитель, плавлении контактных масс. Рассмотрены режимы восстановления контактных масс применительно к конкретным катализаторам технологии неорганических веществ.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики».

УДК 66+66.097.3(075.8)

ББК 35+35.20я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор ТГПУ

С.В. Ковалева

Доктор химических наук, профессор НИ ТГУ

А.А. Бакибаев

© Составление. ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2021

© Горлушко Д.А., Швалёв Ю.Б.,
составление, 2021

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2021



ВВЕДЕНИЕ

Большинство неорганических веществ, которые принято относить к продукции основной химической промышленности, выпускаемых в больших количествах, производят с использованием каталитических процессов. Только применение катализаторов позволило получать минеральные кислоты, такие как серная и азотная, аммиак, метанол в объемах, превышающих миллионы тонн в год. Подготовка технологических газов для промышленных крупнотоннажных производств и очистка хвостовых газов от загрязняющих окружающую среду вредных выбросов осуществляются также с помощью активных катализаторов.

Широкое применение каталитического синтеза обуславливает производство большого количества катализаторов, различающихся как химическим составом, так и методом приготовления. Целесообразность применения того или иного катализатора и метода его получения определяется технико-экономическими показателями процесса, в котором он применяется. Для достижения удовлетворительных результатов катализатор должен обладать рядом свойств, обеспечивающих рентабельность его использования. Эксплуатационные характеристики катализатора формируются на основании требований, среди которых главными можно считать следующие:

- высокая активность и селективность;
- оптимальная величина и доступность поверхности активного компонента;
- устойчивость к действию ядов и высоких температур;
- необходимая прочность;
- оптимальные гидродинамические характеристики;
- невысокая стоимость.

Активность и селективность катализатора определяются в первую очередь его химическим и фазовым составом. Вместе с тем фазовый состав зависит не только от природы и количества вводимых ингредиентов, но в значительной мере определяется способом приготовления. Вследствие этого для одинаковых процессов химической технологии применяют различные по составу катализаторы, которые могут отличаться и методом приготовления.

Технологии контактных масс помимо прочего учитывают стоимость сырья и используемого аппаратурного оформления, легкость химических превращений исходных веществ в каталитически активный компонент, возможность обезвреживания или утилизации стоков и газовых выбросов.

Особое место метод приготовления занимает в формировании пористой структуры контактных масс. При этом на характеристики пористой

структуры твердого тела могут оказывать влияние различные технологические стадии и режимы термообработки.

Таблица

*Важнейшие каталитические процессы
и катализаторы технологии неорганических веществ*

Процесс	Реакция	Типы катализаторов	Методы приготовления
Конверсия природного газа	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$	Никелевые катализаторы на носителях Al_2O_3 , MgO , CaO и CaAl_2O_4	Смешение с увлажнением. Нанесение
Конверсия монооксида углерода	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$	Восстановленные железохромовые (Fe-Cr) и медь-цинк-алюминиевые (Cu-Zn-Al) катализаторы	Осаждение. Смешение мокрое
Синтез аммиака	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	Железный промотированный катализатор	Плавление
Окисление аммиака	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	Металлы платиновой группы. Железохромовые катализаторы	Плавление. Смешение мокрое
Окисление сернистого ангидрида	$\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$	Промотированный пентооксид ванадия (V_2O_5) на носителях	Смешение сухое. Осаждение. Пропитка носителя. Смешение мокрое
Синтез метанола	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$	Оксидные медь-цинк-алюминиевые катализаторы	Осаждение
Очистка газов от NO_x	$\text{CH}_4 + 2\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 = 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	Алюмопаладиевые и алюмованадиевые катализаторы	Пропитка носителя



Важную роль в стадии формирования каталитически активной фазы играют процессы восстановления. Методы восстановления зависят от исходного состава фаз контактных масс и могут осуществляться либо под действием реакционной среды непосредственно в колоннах синтеза, либо восстанавливающими агентами, дозируемыми в строго рассчитанном количестве, на стадии подготовки катализаторов в отдельных аппаратах. Процессы восстановления отличаются разнообразием температурных режимов, зависят от способов приготовления контактных масс и направлены на формирование оптимального фазового состава катализатора. При этом обязательно учитываются тепловые эффекты реакций восстановления и влияние процессов теплопереноса на физико-механические свойства катализаторов.

Следует иметь в виду, что большинство катализаторов в восстановленной форме проявляют пирофорные свойства, что накладывает определенные требования безопасности при их транспортировке и загрузке в реакционные аппараты.



1. ПУТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Химическая промышленность дает народному хозяйству тысячи продуктов, без которых трудно представить жизнь современного общества. Постоянный рост потребности в этих продуктах стимулирует увеличение производительности существующих мощностей, а также строительство новых производств. Повышение производительности любого аппарата можно достичь увеличением его размеров или интенсивности его работы. Последнее очень важно!

Одним из путей интенсификации производительности аппаратов химической промышленности являются увеличение скорости процесса и достижение максимально возможного его значения. Скорость процесса по целевому продукту есть результат скорости прямой, обратной и побочных реакций, а также диффузии исходных веществ в зону реакции и продуктов из этой зоны. Поскольку основной составляющей суммарной скорости процесса является скорость прямой реакции, то рассмотрим приемы, с помощью которых можно ускорить технологический процесс и увеличить выход продукта.

Выражение скорости химической реакции для модельной реакции типа $aA + bB = dD$ можно записать в общем виде:

$$W = k\Delta C^n S, \quad (1.1)$$

где W – скорость химической реакции; k – константа скорости химической реакции; ΔC – движущая сила процесса; n – порядок реакции, S – величина поверхности.

Задача по возрастанию скорости процесса будет решена, если найти способы увеличения, во-первых, движущей силы процесса и, во-вторых, константы скорости реакции. Увеличение поверхности – экстенсивный путь увеличения скорости гетерогенной реакции (здесь не рассматривается).

Повышение движущей силы процесса может быть достигнуто за счет нескольких факторов:

- Возрастание концентрации взаимодействующих компонентов, поскольку

$$\Delta C = C_A^a C_B^b, \quad (1.2)$$

где C_A^a – концентрация компонента A ; C_B^b – концентрация компонента B .

- Увеличение давления (для газовых систем), т. к. скорость процесса в газовой фазе выражается формулой:

$$W = k\Delta p^n S. \quad (1.3)$$



- Отвод продуктов реакции из реакционного объема.
- Повышение константы скорости процесса достигается:
- Увеличением температуры (согласно закону Аррениуса):

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

• Снижением диффузионных сопротивлений вследствие замены молекулярной диффузии на конвективную (усиленное перемешивание). За счет увеличения движущей силы и константы скорости реакции под влиянием различных технологических факторов можно ускорить химические реакции в сотни раз. Однако изменение температуры, давления и других параметров всегда связано с усложнением технологии производства и повышением себестоимости продукции. Где же самый выгодный путь увеличения скорости химической реакции? Оказывается, в присутствии некоторых веществ реакции ускоряются в тысячи и миллионы раз, протекают при низких температурах и давлениях, что экономически выгодно.

• Сильным повышением константы скорости реакции (не изменяя ΔC движущую силу реакции), которое дает применение таких веществ, как катализаторы.

Ряд промышленных процессов удалось осуществить лишь благодаря применению катализаторов. В настоящее время до 90 % производств химической промышленности осуществляется в присутствии катализаторов. Это крупнотоннажные производства серной и азотной кислот, аммиака, водорода (конверсией природного газа паром), синтез метанола и т. д.

В 1835 г. швед Й.Я. Берцелиус, обобщая известные к тому времени экспериментальные факты гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа, ввел фундаментальное понятие *катализ* как инициирование химических реакций, не протекающих в отсутствие *катализаторов*.

В 1852 г. российский ученый А.И. Ходнев объяснил протекание каталитических реакций последовательными превращениями с образованием промежуточных парных соединений между катализатором и реагирующими веществами, которые можно выделить. Наряду с химическими представлениями развиваются и физические теории катализа, основанные на исключительной роли процессов адсорбции реагентов на поверхности катализатора. Наибольший вклад в развитие этих теорий внесли И. Ленгмюр и Х.С. Тейлор.

Одной из сильнейших школ в области катализа была советская. Такие известные ученые, как А.А. Баландин, Г.К. Боресков, С.З. Рогинский и другие внесли неоценимый вклад в развитие теории катализа.

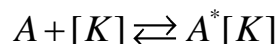


1.1. Общий механизм каталитического действия

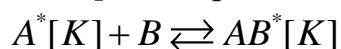
Сущность ускоряющего действия катализаторов состоит в понижении энергии активации (E) химической реакции в результате изменения реакционного пути с участием катализатора.

Модельная реакция $A + B \rightarrow AB$ в присутствии ускоряющего катализатора $[K]$ может протекать по следующей схеме:

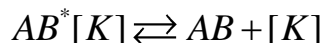
1) образование промежуточного продукта в результате обратимого взаимодействия между катализатором и одним из исходных веществ:



2) образование активного комплекса в результате взаимодействия промежуточного продукта $A[K]$ со вторым компонентом реакции:



3) образование конечного продукта и регенерация катализатора:



Представим реакцию в виде графической зависимости (рис. 1.1).

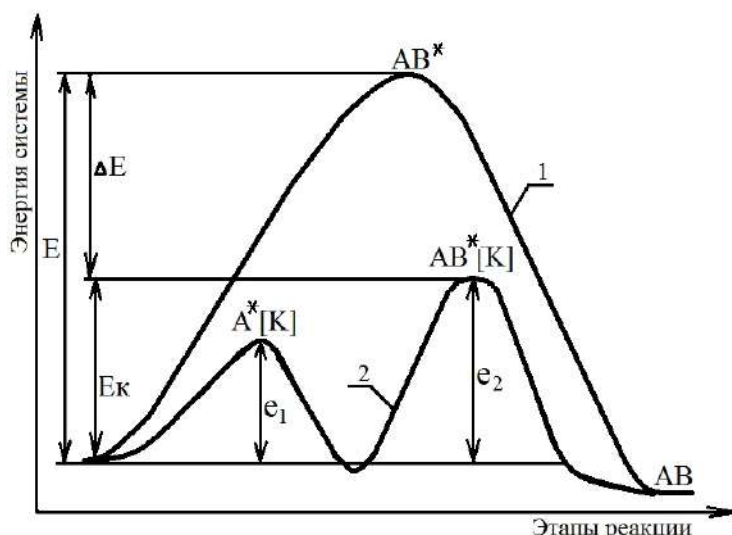


Рис. 1.1. Изменение энергии реагирующей системы при некаталитической (1) и каталитической (2) экзотермической реакции:

AB^* – гомогенный активированный комплекс;

E – энергия активации некаталитической реакции;

E_k – энергия активации каталитической реакции;

e_1, e_2 – энергия активации промежуточных стадий

Таким образом, уменьшая энергию активации, мы увеличиваем значение константы скорости реакции в соответствии с уравнением Аррениуса (1.4), а следовательно, и скорости химической реакции (1.1).

Однако в некоторых типах каталитических реакций одновременно с понижением E_a происходит уменьшение предэкспоненциального

множителя (k_0) в уравнении (1.4), вследствие чего повышение k (константы скорости) и соответственно W (скорости реакции) с применением катализатора несколько уменьшается по сравнению с ожидаемым на основе снижения энергии активации. Этот фактор необходимо учитывать только при незначительном снижении энергии активации.

1.2. Стадии каталитического действия гетерогенного катализа

В технологии неорганических веществ в большинстве случаев используются твердые пористые катализаторы, а реагирующими веществами являются газы и жидкости. Тогда гетерогенный каталитический акт складывается из следующих элементарных стадий:

- 1) диффузия реагирующих веществ из ядра потока к поверхности зерна катализатора;
- 2) диффузия реагентов в порах ядра катализатора;
- 3) активированная адсорбция (хемосорбция) на поверхности катализатора с образованием поверхностных химических соединений – активированных комплексов (реагенты–катализатор);
- 4) перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов (продукты–катализатор);
- 5) десорбция продукта с поверхности (регенерация активного центра катализатора);
- 6) диффузия продуктов в порах зерна катализатора;
- 7) диффузия продуктов от поверхности зерна катализатора в ядро потока.

Общая скорость гетерогенного каталитического процесса определяется относительными скоростями отдельных стадий и может лимитироваться наиболее медленной из них. Скорости отдельных стадий определяются, в свою очередь, параметрами технологического режима.

Важной и необходимой стадией гетерогенного катализа является стадия адсорбции реагентов на поверхности катализатора. Наличие границы раздела фаз приводит к повышению концентрации вещества у поверхности раздела по сравнению с общим объемом. Это явление называется *сорбцией* (от лат. *sorbeo* – поглощаю).

Сорбция включает в себя два основных процесса:

- *адсорбция* – увеличение концентрации вещества на поверхности в результате поглощения его сорбентом;
- *абсорбция* – проникновение сорбируемого вещества в массу сорбента.

Каталитический акт происходит в молекулярном слое, непосредственно примыкающем к поверхности катализатора. Таким образом, катализ тесно



связан с адсорбцией, которая является предварительной стадией катализа, но не все адсорбированные атомы или молекулы способны участвовать в каталитическом процессе.

1.3. Виды адсорбции

Характер возникающей при адсорбции связи адсорбируемого вещества с поверхностью определяется относительной степенью насыщенности поверхности и ее химическим составом. Различают два основных типа адсорбции: физическую и химическую.

Физическая адсорбция – процесс, при котором молекулы адсорбируемого вещества (адсорбата) связываются с поверхностью адсорбента физическими силами притяжения (силами межмолекулярного взаимодействия).

Химическая адсорбция (хемосорбция) – процесс, при котором молекулы адсорбата связываются с поверхностью адсорбента химическими связями (ковалентной или ионной).

Хотя оба вида адсорбции не всегда четко разграничиваются, определен ряд критериев, которые позволяют установить особенности и различия физической и химической адсорбции:

1. *Природа адсорбционной связи и изменение электронных характеристик твердого тела.* Образование химических связей при хемосорбции определяется взаимодействием электронных орбиталей как реагирующего вещества, так и катализатора. В результате становится возможным прямой переход электронов от адсорбирующихся молекул к катализатору и наоборот. Электронные переходы при химической адсорбции приводят к изменению электропроводности твердого тела. Изменения электропроводности при физической адсорбции ожидать нельзя, т. к. взаимодействие молекул адсорбата с электронами твердого тела слабое. Характер изменения электропроводности в процессе адсорбции является прямым методом определения типа адсорбции.

2. *Количество адсорбируемого вещества.* Ввиду малого радиуса действия химических сил поверхность адсорбента может быть насыщена при хемосорбции лишь монослоем. При физической адсорбции образуются слои толщиной в несколько молекул. Таким образом, если на поверхности много слоев, то по крайней мере второй слой и последующие будут адсорбироваться физически.

3. *Теплота адсорбции.* Силы химических связей выше сил физического притяжения, поэтому теплоты адсорбции при хемосорбции более высокие и приближаются к теплотам образования химических связей (20...100 ккал/моль), при физической адсорбции – 2...6 ккал/моль. Однако этот показатель не всегда точно определяет характер адсорбционного взаимодействия.



4. *Температурный интервал адсорбции.* Поскольку физическая адсорбция и конденсация связаны между собой, то физическая адсорбция происходит только при температурах ниже или около температуры кипения адсорбата. Хемосорбция может проходить при низких и высоких температурах и давлениях.

5. *Энергия активации адсорбции.* Хемосорбция может осуществляться со значительной энергией активации, следовательно, необходима более высокая температура. Физическая адсорбция не требует энергии активации, поэтому она происходит в соответствующем интервале температур с мгновенной скоростью, как только вещество достигает поверхности.

6. *Обратимость адсорбции.* Физическая адсорбция всегда обратима, в системе устанавливается равновесие: адсорбция \leftrightarrow десорбция. При хемосорбции энергия связи может быть настолько большой, что процесс становится необратимым. Иногда десорбируемое вещество меняет свой состав.

Адсорбция сопровождается убылью свободной энергии и энтропии, т. е. проходит с выделением тепла (экзотермический процесс).

Обратный адсорбции процесс называется *десорбция*, который идет с поглощением тепла (эндотермический процесс).

Если адсорбция – экзотермический процесс, следует ожидать уменьшение количества адсорбируемого вещества с ростом температуры. Однако эта зависимость имеет более сложный характер (рис. 1.2).

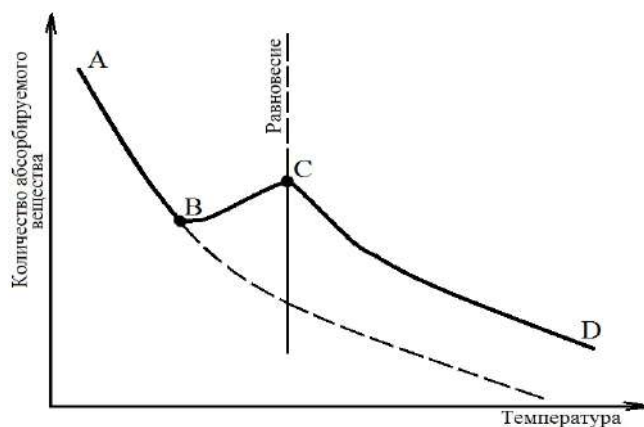


Рис. 1.2. Изменение количества адсорбированного вещества от температуры

При низких температурах происходит физическая адсорбция, которая уменьшается с ростом температуры (AB). Нарастание активированной адсорбции (хемосорбции) приводит к замедлению падения кривой, а затем к увеличению количества адсорбируемого вещества (BC).

В точке C достигается равновесие, а далее происходит снижение адсорбции с температурой (CD).



Несмотря на то, что физическая адсорбция не является предвестником поверхностного катализа, она играет большую положительную роль. Используя различные методы, основанные на физической адсорбции, определяют поверхность катализатора и его пористость.

Гетерогенные каталитические процессы начинаются с хемосорбции, а хемосорбированные молекулы непосредственно участвуют в механизме катализа.

Величина обратимой адсорбции находится в зависимости от различных факторов, и эта зависимость определяется несколькими методами:

1. Изобара адсорбции характеризует изменение объема адсорбируемого вещества как функции от температуры при постоянном давлении:

$$V = f(T)_p.$$

2. Изостера адсорбции определяет величину равновесного давления в системе как функцию от температуры при постоянном объеме:

$$P = f(T)_v.$$

3. Изотерма адсорбции передает изменение объема адсорбируемого вещества в системе при постоянной температуре:

$$V = f(p)_T.$$

Зависимость одного типа можно легко пересчитать в зависимость другого по уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$pV_m = RT. \quad (1.5)$$

Поэтому достаточно остановиться лишь на изотерме адсорбции. Важное практическое значение имеют три вида изотерм адсорбции: И. Ленгмюра, Г. Фрейндлиха и логарифмическая изотерма Темкина–Фрумкина–Шлыгина.

Изотерма Ленгмюра

Уравнение адсорбции Ленгмюра является классической теорией адсорбции и основано на следующих предположениях:

- 1) поверхность адсорбента однородна, т. е. все атомы поверхности имеют энергетически одинаковые адсорбционные центры;
- 2) взаимодействие между соседними адсорбированными молекулами отсутствует;
- 3) на одном центре адсорбируется одна молекула адсорбата и при заполнении всех центров образуется один монослой;
- 4) при достижении адсорбционного равновесия скорость адсорбции будет равна скорости десорбции.

Рассмотрим газ, находящийся при давлении (p) в равновесии с поверхностью. Обозначим: Θ – доля поверхности, покрытая адсорбатом (газом); $1-\Theta$ – доля свободной поверхности. Выполняется условие 4, т. е. число адсорбирующихся молекул в единицу времени равно числу десорбирующихся молекул за то же время.



При равновесии скорость адсорбции пропорциональна давлению и величине свободной поверхности:

$$W_{ad} = k_1 p(1 - \theta), \quad (1.6)$$

а скорость десорбции пропорциональна занятой поверхности

$$W_{des} = k_2 \theta, \quad (1.7)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости адсорбции и десорбции соответственно. Поскольку при равновесии скорости адсорбции и десорбции равны, то $k_1 p(1 - \theta) = k_2 \theta$, откуда

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}. \quad (1.8)$$

Обозначив $k_1/k_2 = b$ (абсорбционный коэффициент), получим уравнение адсорбции Ленгмюра:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}. \quad (1.9)$$

Это уравнение определяет величину покрытой молекулами поверхности при равновесии и выражается графически (рис. 1.3).

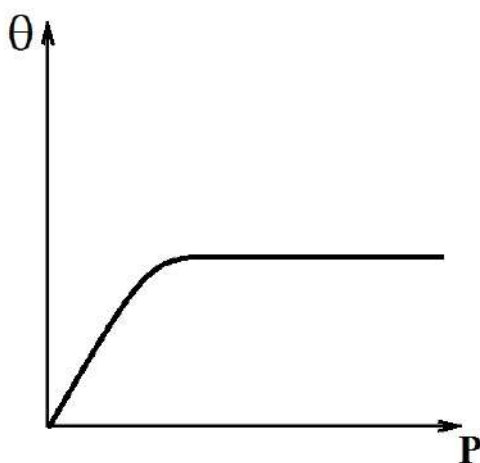


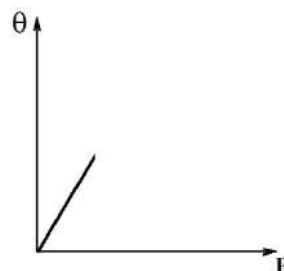
Рис. 1.3. Изотерма адсорбции Ленгмюра

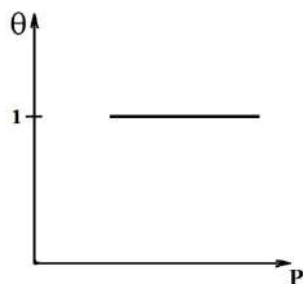
Рассмотрим два предельных случая изотермы Ленгмюра:

1. Вещество адсорбируется слабо (давление низкое).

Тогда $bp \ll 1$, следовательно, $\theta = bp$ и величина адсорбции будет прямопропорциональна давлению газа в системе (этот случай на графике соответствует начальному участку кривой на рис. 1.3).

2. Сильная адсорбция (высокое давление).





Тогда $bp \gg 1$, следовательно, $\Theta \rightarrow 1$, что отвечает образованию монослоя, при этом величина адсорбции не зависит от давления (этот случай на графике будет соответствовать состоянию насыщения на кривой рис. 1.3).

Таким образом, только для средней степени заполнения поверхности сорбента применима изотерма Ленгмюра.

Изотерма Фрейндлиха

В более широком интервале изменения давления лучшие результаты дает степенная изотерма Г. Фрейндлиха:

$$V = Cp^{1/n}, \quad (1.10)$$

где C, n – константы; V – объем адсорбируемого вещества.

Для массовых количеств адсорбируемого вещества уравнение будет иметь вид

$$\frac{x}{m} = Cp^{1/n}, \quad (1.11)$$

где x – количество адсорбируемого вещества, поглощенного m молями адсорбента при давлении p .

Изотерма Фрейндлиха (рис. 1.4) не применима при высоких давлениях, т. к. согласно уравнениям (1.10) и (1.11) количество адсорбированного вещества растет до бесконечности при увеличении давления. Но этого быть не может, т. к. наступает насыщение, после которого давление не оказывает влияния на величину адсорбции. Изотерму Фрейндлиха применяют в области средних заполнений поверхности и средних равновесных давлений.

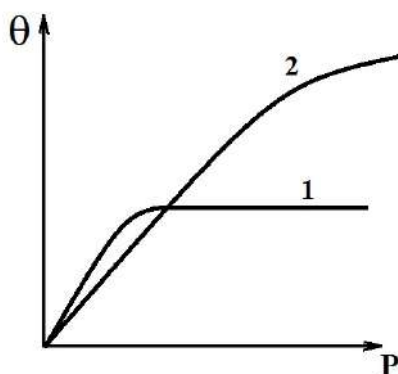


Рис. 1.4. Сравнение изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха:
1 – изотерма Ленгмюра; 2 – изотерма Фрейндлиха



1.4. Особенности макрокинетики гетерогенных каталитических реакций

Скорость всего процесса в целом и его кинетические закономерности определяются наиболее медленной стадией, которая называется лимитирующей. В предельном случае лимитирующей стадией может быть любая и в зависимости от этого различают диффузионную, адсорбционную и кинетическую области протекания гетерогенных каталитических реакций.

Например, если скорость самой химической реакции на поверхности катализатора достаточно высока, то скорость химической реакции может лимитироваться как отводом реагентов к внешней поверхности катализатора, так и диффузией реагентов в порах (внутри зерна катализатора). В этом случае говорят о внешне- и внутренне-диффузионном торможении процесса. Как следствие, диффузионное торможение процесса обычно сопровождается не только затруднениями с массопереносом, но и отводом тепла реакций, что приводит к появлению перепада температур внутри пористых зерен катализатора и между поверхностью и ядром потока реагентов.

Изучение условий и закономерностей массо- и теплопереноса гетерогенных каталитических реакций составляет предмет макрокинетики химических процессов. В настоящем пособии остановимся на изучении диффузионной кинетики.

1.5. Законы массопереноса

Доставка вещества к границе раздела фаз может осуществляться за счет следующих процессов:

1. *Конвекция* – перемещение всей среды в целом, может быть вызвана гидростатическими силами (течением потока или использованием перемешивающих устройств).

2. *Диффузия* – перемещение молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентрации, вызванное их хаотичным тепловым движением.

Для нас наиболее важным является рассмотрение процесса диффузии, т. к. это единственно возможный способ перемещения молекул в порах катализатора. Процесс диффузии характеризуется скоростью диффузии.

Скорость диффузии – количество вещества, переходящее через данное поперечное сечение в единицу времени. Количественно закономерности диффузии описываются двумя уравнениями А. Фика.

Согласно первому закону А. Фика скорость диффузии пропорциональна площади поперечного сечения (S) и градиенту концентрации ($dc / d\tau = gradC$):

$$dm / d\tau = -DS \cdot dc / dx = -DS gradC, \quad (1.12)$$



где D – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии.

Знак $(-)$ в уравнении (1.12), означает, что диффузия направлена в сторону уменьшения концентрации.

Приближенно скорость диффузии увеличивается с повышением температуры, т. к. диффузия возрастает по зависимости аналогичной уравнению Аррениуса:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}. \quad (1.13)$$

Следует отметить, что величина энергии диффузии (E_d) редко превышает 15...17 кДж/моль, т. е. энергия диффузии намного меньше энергии активации для большинства химических реакций. Следовательно, с ростом температуры скорость диффузии будет расти значительно медленнее, чем скорость химической реакции.

Коэффициент диффузии (D) в газах составляет $\sim 0,1 \dots 1$ см²/с, в жидкостях – в $10^4 \dots 10^5$ раз меньше. Причем для газов характерна зависимость коэффициента диффузии от давления, составляющая обратную величину: $D \approx 1/p$.

Зависимость (1.12) описывает диффузию, установившуюся во времени, т. е. когда концентрация вещества является только функцией места $C = f(x, y, z)$, но не изменяется во времени, т. к. имеет место стационарный режим.

Более сложный случай – $C = f(x, y, z, \tau)$ – нестационарная диффузия. Изменение во времени концентрации диффундирующего вещества выражается вторым законом А. Фика:

$$dC/d\tau = D \partial^2 C / \partial x^2. \quad (1.14)$$

Если диффузия протекает в трехмерном пространстве, то второй закон А. Фика будет иметь вид

$$dC/d\tau = D \nabla^2 C, \quad (1.15)$$

где $\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$.

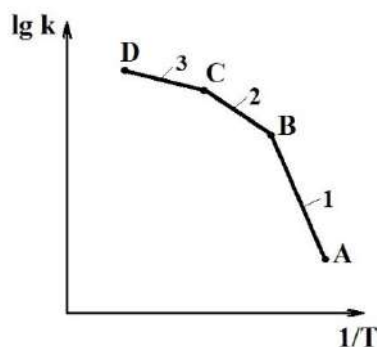


Рис. 1.5. Форма зависимости константы скорости гетерогенного процесса от температуры:

1 – кинетическая область; 2 – переходная область; 3 – диффузионная область

Один и тот же каталитический процесс, в зависимости от условий его проведения (давление, скорость потоков, температура, пористость катализатора), может протекать в различных областях (рис. 1.5).

Участок AB соответствует кинетической области протекания процесса. Он обычно характеризуется большим значением энергии активации.

При повышении температуры константа скорости химической реакции быстро увеличивается (2–4 раза на 10 град. нагрева) и, начиная с некоторого значения температуры, лимитирующей стадией становится диффузионный процесс. Таким образом по величине наклона зависимости $\lg k$ от $1/T$ можно судить о механизме гетерогенного процесса. Если энергия активации (E_a), определенная из этого наклона, равна от 4 до 17 кДж/моль, то процесс протекает в диффузионной области (интервал ломаной CD). Если $E_a \approx 40 \dots 200$ кДж/моль, то имеет место кинетическая область протекания гетерогенного процесса.

Однако, как видно из графика, возможен момент, когда скорости реакции и диффузии будут соизмеримы. В этом случае говорят, что процесс идет в переходной области (отрезок BC).



2. ОБЛАСТИ ПРОТЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОВОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Любой каталитический процесс, в зависимости от условий его проведения (давление, температура, скорость потока, активность и пористость катализатора), определяется скоростями процессов диффузии и химических превращений. Строго говоря, при проведении реакции на неравнодоступной поверхности (внешняя поверхность катализатора, внутренние поры) возможны четыре различные области протекания процесса. Каждая область условно характеризуется содержанием реагентов на наружной поверхности и в порах катализатора согласно схеме, приведенной на рис. 2.1.

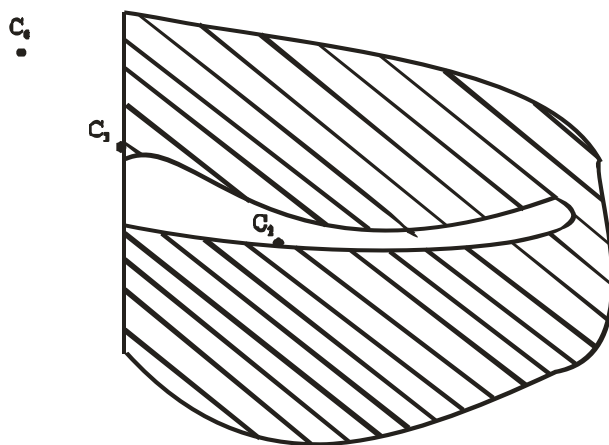


Рис. 2.1. Схема распределения содержания реагентов:
 C_0 – в ядре потока; C_1 – на наружной поверхности зерна катализатора;
 C_2 – внутри пор катализатора

Внешняя диффузионная область. Наблюдается тогда, когда скорость диффузии реагентов даже к легкодоступным участкам поверхности катализатора (наружная поверхность) меньше скорости реакции на этих участках. При этом скорость и кинетика процесса в целом подчиняются уравнениям диффузии ($C_0 \gg C_1$; $C_2 = 0$).

Внутренняя диффузионная область. Наблюдается, когда концентрация реагирующих веществ у внешней поверхности катализатора примерно равна их концентрации в объеме газа, а концентрация в порах уменьшается по направлению от наружной поверхности зерна катализатора к его центру. Скорость диффузии в порах соизмерима со скоростью каталитического превращения на стенках пор ($C_0 \approx C_1$; $C_1 \gg C_2$).

Внешняя кинетическая область. Отвечает тем случаям, когда скорость диффузии к наружной поверхности зерна достаточно велика



по сравнению со скоростью реакции на поверхности, а последняя, в свою очередь, так велика, что внутрь пор вещество не успевает попасть – основная масса реагентов превращается на внешней поверхности зерна катализатора. Однако при этом скорость химической реакции не настолько велика, чтобы проявлялось влияние внешней диффузии (нет диффузионного торможения), иначе процесс перейдет во внешнедиффузионную область ($C_0 = C_1$; $C_2 \approx 0$).

Внутренняя кинетическая область. Наблюдается, когда скорость транспорта реагентов к самым труднодоступным участкам поверхности катализатора превышает скорость химической реакции. Явления диффузии в этом случае не искажают кинетические закономерности, относящиеся к адсорбции или катализу ($C_0 \approx C_1 \approx C_2$).

Возможно также наличие переходных областей. Например, из внешней во внутреннюю диффузионную, из внутренней диффузионной во внутреннюю кинетическую.

При рассмотрении влияния транспорта веществ к поверхности катализатора различают перенос вещества из газового потока к внешней поверхности – внешний перенос (внешняя диффузия) и перенос вглубь зерна по системе пор – внутренний перенос (внутренняя диффузия).

Рассмотрим роль диффузионных торможений, вызванных тем или иным переносом на протекание каталитического процесса.

2.1. Внешнедиффузионное торможение

Во внешней диффузионной области протекают прежде всего процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих быструю реакцию и достаточный выход продукта за время контакта реагента с катализатором, измеряемое долями секунды. (К таким процессам следует отнести, например, окисление аммиака на платиноидных сетках.) Необходимо подчеркнуть, что во всех случаях, в которых имеет место внешнедиффузионное торможение, наблюдается также значительный разогрев катализатора по отношению к омываемому его газу, достигающий сотен градусов. Это совершенно очевидно, т. к. механизм теплопередачи в данных условиях (не слишком высокие температуры) аналогичен механизму массопереноса.

Поэтому если имеет место затруднение с переносом вещества, одновременно замедляется и перенос тепла, выделяющегося на катализаторе за счет протекания экзотермической реакции, и катализатор разогревается. Таким образом, разогрев катализатора часто может служить качественным критерием наличия внешнедиффузионного торможения.

Избежать этого негативного явления можно, если знать условия перехода процесса во внешнюю диффузионную область.



Условия перехода каталитического процесса во внешнюю диффузионную область:

1. *Малая линейная скорость газового потока.* Протекание процесса в диффузионной области в целом определяется скоростью диффузии (W_d):

$$W_d = \beta(C_0 - C_1) = \frac{D}{\delta}(C_0 - C_1)S, \quad (2.1)$$

где β – коэффициент массопередачи; C_0 – концентрация реагента в объеме потока; C_1 – концентрация реагента на наружной поверхности катализатора; δ – толщина слоя реагента с постоянной концентрацией.

Скорость химической реакции (W_x) выражается следующим образом:

$$W_x = \frac{1}{S} \frac{dm}{d\tau} = kC_1^n S. \quad (2.2)$$

Из уравнений (2.1) и (2.2) следует, что скорость протекания процесса в кинетической области при заданной концентрации не зависит от линейной скорости потока или перемешивания. В то же время уменьшение скорости потока или перемешивания приводит к уменьшению величины β и, как следствие, уменьшению скорости диффузии W_d . Тем самым создаются условия перехода системы в диффузионную область.

2. *Увеличение концентрации реагирующих веществ.* Приводит к росту скорости химической реакции быстрее, чем скорости диффузии, если порядок реакции больше единицы.

3. *Повышение температуры.* Скорость химической реакции будет возрастать быстрее, чем скорость диффузии ($\gamma_x = 2 - 4 > \gamma_d = 1,2 - 1,4$), что обеспечит переход системы в диффузионную область.

Выгоден ли переход или перевод системы во внешнедиффузионную область? В большинстве случаев нет, т. к. перегрев контактной массы может привести к снижению производительности (за счет уменьшения поверхности и пористости) или порче катализатора (за счет спекания или рекристаллизации); в случае проведения сложных процессов может уменьшиться селективность катализатора.

Все изложенное предопределяет избегание проведения процесса во внешнедиффузионной области. Это обеспечивается главным образом созданием большой скорости потока, хороших гидродинамических условий в реакторе и применением эффективных теплоотводов.

Вместе с тем существуют случаи, когда каталитический процесс целесообразно проводить во внешнедиффузионном режиме:

1. Когда необходимо осуществить «закалку» (резкое охлаждение) продуктов до температуры, при которой они устойчивы. Молекулы продуктов образуются на поверхности катализатора при высокой температуре



и находятся в таком температурном режиме только в момент образования. Десорбируясь с поверхности контакта, они быстро остывают в ядре газового потока, температура которого на сотни градусов ниже, и поэтому не разлагаются.

2. Если процесс протекает в виде параллельных стадий, причем реакция, приводящая к образованию целевого продукта, имеет более высокий температурный коэффициент, его нужно вести при возможно большей температуре, чтобы создать термодинамические преимущества для «нужной» стадии.

2.2. Закономерности протекания процессов в области внутренней диффузии

Поверхность пор катализатора в тысячи раз превышает наружную геометрическую поверхность его зерна. Вся поверхность пор каталитически активна, но доступность ее для реагирующих молекул неодинакова: чем глубже внутри зерна лежит участок поверхности пор, тем труднее осуществляется диффузия к ней сквозь поры реагентов и продуктов реакции. Некоторая часть поверхности катализатора вообще может не использоваться в процессе катализа.

Степень использования внутренней поверхности (α) определяется как отношение наблюдаемой скорости реакции (W_x) к скорости реакции при полном использовании внутренней поверхности ($W_{x,t}$):

$$\alpha = \frac{W_x}{W_{x,t}}. \quad (2.3)$$

Величина α зависит от области протекания процесса. Могут быть два предельных случая:

1. Если процесс протекает во внутренней кинетической области ($C_0 \approx C_1 \approx C_2$), т. е. используется вся поверхность пор катализатора, то α близка к единице.

2. Если процесс идет в области внешней диффузии ($C_0 \gg C_1$; $C_2 = 0$), то $\alpha \ll 1$.

Интересные закономерности наблюдаются при протекании процесса в области внутренней диффузии. Скорость гетерогенного процесса в этом случае выражается через производительность по уравнению Я.Б. Зельдовича:

$$N_0 = \frac{3}{r} \sqrt{\frac{2}{n+1}} k D^* \cdot C_0^{\frac{n+1}{2}}, \quad (2.4)$$

где N_0 – производительность 1 см³ катализатора; r – радиус зерна катализатора; k – коэффициент скорости, отнесенный к 1 см³ катализатора;



C_0 – концентрация в объеме потока газа; D^* – эффективный коэффициент диффузии; n – порядок реакции.

Из уравнения (2.4) видно, что производительность обратно пропорциональна радиусу зерна катализатора.

Каковы же практические последствия перехода реакции во внутридиффузионный режим?

Положительным является то, что в отличие от внешнедиффузионного режима здесь не наблюдается существенного разогрева катализатора, о котором упоминалось ранее. Объясняется это тем, что тепло изнутри зерна к его наружной поверхности переносится не только за счет теплопроводности твердого тела, но и теплосодержанием газов, заполняющих поры.

Отрицательные факторы перехода системы во внутреннюю диффузионную область:

1. Проведение процесса в этой области сказывается на уменьшении степени использования поверхности катализатора ($\alpha < 1$), а следовательно, на производительности всего процесса. На практике это приводит к частичному использованию мощности катализатора.

2. Для поддержания заданной производительности необходимо в контактный аппарат загружать избыточное количество катализатора, что снижает экономические показатели процесса.

2.3. Проведение процесса в кинетической области

В промышленности гетерогенный каталитический процесс стараются проводить во внутренней кинетической области, т. к. при этом лучше используется поверхность катализатора ($\alpha \approx 1$), повышается его активность и в итоге производительность аппарата. К недостаткам следует отнести медленную диффузию в тонких порах.

Структура порового пространства оказывает решающее и в то же время сложное взаимосвязанное влияние на такие функциональные свойства твердых катализаторов, как активность, диффузионная проницаемость, теплопроводность, эффективность процессов массопереноса.

Целесообразность использования того или иного катализатора и метода его приготовления определяется экономическими показателями процесса, в котором он применяется. Для достижения удовлетворительных результатов катализатор должен обладать рядом свойств, обеспечивающих рентабельность его использования:

- высокой активностью и селективностью;
- оптимальной величиной и доступностью поверхности активного компонента;



- достаточной устойчивостью к действию ядов и высоких температур;
- достаточной прочностью;
- оптимальными гидродинамическими характеристиками, которые обусловлены размером, формой и плотностью упаковки зерен катализатора.

2.4. Влияние пористой структуры на протекание каталитического процесса

Исследования совместного воздействия структурных характеристик катализатора ($S_{уд}$, $d_{зерна}$, $r_{пор}$, V_{Σ}) показывают, что в кинетической области более активны тонкопористые катализаторы. При увеличении размера зерна внутридиффузионное торможение для тонкопористых катализаторов начинается раньше, чем для крупнопористых. Во внутридиффузионной области более высокую активность могут проявлять крупнопористые катализаторы. Увеличение линейной скорости потока приводит к уменьшению или полному нивелированию внешнедиффузионных торможений и к увеличению активности только в области внешней диффузии. В то же время это может привести к снижению движущей силы процесса (ΔC) вследствие осевого перемешивания исходных веществ с продуктами реакции.

Активность и селективность катализаторов определяются прежде всего, его химическим и фазовым составом, который зависит не только от природы и количества вводимых реагентов, но в значительной мере и от способа приготовления. Вместе с тем только созданием определенного химического состава необходимые показатели работы контакта не обеспечить. Современные научные основы приготовления катализаторов включают формирование оптимальной пористой структуры. В последние годы с использованием уже известных активных химических соединений, в основном вследствие совершенствования структуры, получены новые, более эффективные контактные массы.

При синтезе катализаторов в промышленных условиях, очевидно, трудно создать монодисперсную структуру. В процессе приготовления катализатора, как правило, образуется непрерывный спектр размеров пор, но большая их часть группируется вокруг какого-либо наиболее вероятного эквивалентного радиуса, который обычно принимают за основную количественную характеристику пористой структуры. Наличие пор различного радиуса позволяет создать оптимальный по своей структуре образец. Крупные поры способствуют достаточной скорости транспортировки реагентов к тонким порам и обратной диффузии продуктов реакции, а более мелкие поры дают соответствующий вклад в образование поверхности.



Смещение размеров пор в сторону меньших значений приводит к увеличению их поверхности, но одновременно резко уменьшается степень использования последней и, соответственно, уменьшается скорость реакции. Аналогично снижается скорость реакции при смещении от оптимального размера пор в сторону его увеличения, когда при высокой степени использования поверхности снижение активности будет обусловлено уменьшением поверхности.

Создание определенной пористой структуры различных катализаторов осуществляется на той стадии приготовления, когда исходные компоненты находятся в подвижном состоянии. Например, золь-гель-переходы в методе осаждения, концентрация растворов при нанесении активного компонента. Процессы, протекающие при термической обработке контактных масс с образованием и выделением летучих, также оказывают существенное влияние на формирование пористой структуры, особенно на размер транспортных пор.

В последние годы для формирования необходимого размера пор применяют различные методы обработки исходных веществ, образующихся промежуточных соединений и структур. Среди наиболее распространенных следует отметить замораживание гелей, гидротермальную обработку и обработку паром ксерогелей, введение модифицирующих добавок, удаляемых при термообработке. В этом случае трансформация структуры происходит из-за изменения размеров, формы и взаимного расположения первичных частиц за счет процессов диффузии.

К методам приготовления катализаторов предъявляется ряд требований. Они должны обеспечивать получение катализаторов, обладающих заданными химическим и фазовым составом, величиной поверхности и оптимальной пористой структурой, быть возможно более простыми, экономичными и давать воспроизводимые результаты. Кроме того, процесс приготовления должен гарантировать безвредность для окружающей среды, т. е. предусматривать полное исключение попадания в нее вредных побочных продуктов.

Промышленные катализаторы весьма разнообразны по составу, механизму действия и условиям эксплуатации. Вследствие этого, для приготовления промышленных катализаторов используют множество исходных веществ и путей их взаимодействия. Мы рассмотрим наиболее типичные способы производства оксидных и металлооксидных катализаторов, применяемых в технологии неорганических веществ и продуктов основной химии.



3. ТЕОРИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Сложность и разнообразие процессов, протекающих на поверхности катализаторов, определяют многочисленность теорий катализа. Даже в настоящее время не существует единой теории гетерогенного катализа. Мы не только не можем «предвидеть» – подобрать катализатор, исходя только из теории, но даже не всегда можем объяснить наблюдаемые в опыте закономерности. Каждая из существующих теорий объясняет конкретную ту или иную сторону каталитического процесса. В основе теорий катализа лежит представление о промежуточном химическом взаимодействии реагентов с катализатором, т. е. представление о химической сущности явления катализа. Основные отличия теорий катализа заключаются во взглядах на природу активных мест на поверхности катализатора и на механизм промежуточного химического взаимодействия.

Основные теории каталитического действия:

- 1) адсорбционная теория катализа (М. Фарадей, М. Поляни, Г.М. Шваб);
- 2) теория промежуточных соединений (Д.И. Менделеев, П. Сабатье, Н.Д. Зелинский);
- 3) теория поверхностных промежуточных соединений (Г.К. Боресков, М.И. Темкин, Н.И. Кобозев и др.);
- 4) мультиплетная теория катализа (А.А. Баландин);
- 5) теория активных ансамблей (Н.И. Кобозев);
- 6) электронная теория катализа (Ф.Ф. Волькенштейн);
- 7) теория пересыщения (С.З. Рогинский);
- 8) теория активной кристаллической поверхности (Г.К. Боресков).

3.1. Адсорбционная теория катализа

Роль первой физической теории в гетерогенном катализе играло представление М. Фарадея о том, что причиной ускорения реакции является адсорбция, т. е. «сгущение молекул в поверхностном слое». Согласно этой теории реакция происходит в адсорбированном слое на поверхности катализатора, причем полагалось, что ускорение реакции достигается за счет увеличения концентрации веществ в этом слое, т. е. на поверхности катализатора.

Однако хорошие адсорбенты не всегда хорошие катализаторы. Расчеты показывают, что возрастание скорости процесса за счет повышения концентрации веществ на поверхности катализатора ниже наблюдаемых на практике.



В современной адсорбционной теории, развитой Г.М. Швабом и П. Поляни, возрастание скорости в присутствии катализатора объясняется тем, что катализатор деформирует связи в адсорбируемых молекулах, делая их более реакционноспособными. Энергия активации процесса при этом резко снижается, и скорость процесса возрастает.

Недостатки данной теории:

- 1) не учитывается химизм процесса;
- 2) нет объяснения избирательности катализатора, т. е. преимущественного ускорения какой-либо избранной реакции из набора возможных.

3.2. Теория объемных промежуточных соединений

В 1866 г. Дмитрий Иванович Менделеев предложил химическую теорию промежуточных соединений в гетерогенном каталитическом процессе.

Согласно теории Д.И. Менделеева:

- 1) свойства молекул на поверхности раздела фаз в энергетическом отношении отличаются от свойств молекул в объеме;
- 2) процесс удерживания молекул на поверхности связан с выделением тепла, которое может идти на активирование молекул;
- 3) молекулы на поверхности переходят в более реакционноспособное состояние;
- 4) реакции на границе раздела фаз идут с большими скоростями при невысоких температурах.

Идея образования промежуточных соединений развивалась далее Сабатье и другими исследователями, особенно школой Зелинского.

Согласно этой идее катализатор образует с одним из реагентов промежуточное соединение, активируя данный агент и облегчая реакцию. Исходя из этого, подбор катализатора следует вести среди веществ, вступающих в реакцию с компонентами катализируемой реакции. Причем промежуточные соединения должны образовываться достаточно легко, но в то же время не быть слишком прочными.

Основные положения теории промежуточных соединений сформулировал Е.Н. Шпитальский в 1926 г.:

- 1) катализатор образует с реагирующим веществом реакционноспособное неустойчивое промежуточное соединение;
- 2) образование промежуточного соединения – это относительно быстро протекающий обратимый процесс;
- 3) неустойчивое промежуточное соединение относительно медленно распадается на продукты реакции и молекулы катализатора;
- 4) общая скорость процесса пропорциональна концентрации промежуточного продукта.



Недостатки теории:

- 1) отдельные стадии каталитического процесса, если их скорость измерять независимо, идут медленнее, чем суммарный каталитический процесс;
- 2) теория не учитывает физического состояния поверхности катализатора: неоднородность поверхности, распределение активных центров и степень их активности. Не учитывается влияние технологии приготовления катализаторов.

3.3. Теория поверхностных промежуточных соединений

Эта теория отражает сближение физических и химических представлений и является в настоящее время наиболее распространенной теорией гетерогенного катализа.

Сущность данной теории заключается в том, что здесь предлагается образование поверхностных промежуточных соединений. Эти соединения не являются отдельной самостоятельной фазой, т. к. в них атомы и молекулы катализатора, взаимодействуя с реагентами, сохраняют связь с кристаллической решеткой.

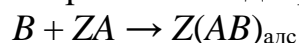
Теория поверхностных промежуточных соединений базируется на постадийной схеме катализа:

1. Взаимодействие молекулы одного из реагентов с активным центром на поверхности катализатора с образованием промежуточного соединения:

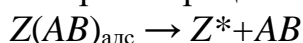


где Z^* – поверхностный активный центр; A – реагирующая молекула.

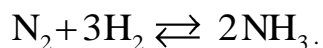
2. Взаимодействие молекулы другого реагирующего вещества с промежуточным соединением и образование адсорбированного продукта:



3. Десорбция продукта и регенерация активного центра:

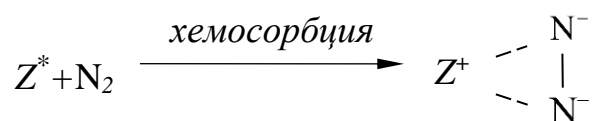


Рассмотрим в качестве примера реакцию синтеза аммиака на железном катализаторе:



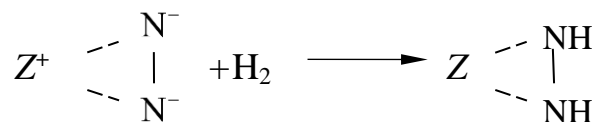
Согласно механизму, предложенному Темкиным, синтез аммиака связан с замедленным образованием поверхностного нитрида железа, с его последующим быстрым гидрированием через промежуточные поверхностные соединения.

Стадия 1. Происходит активированная адсорбция (хемосорбция) азота на поверхности железного катализатора:

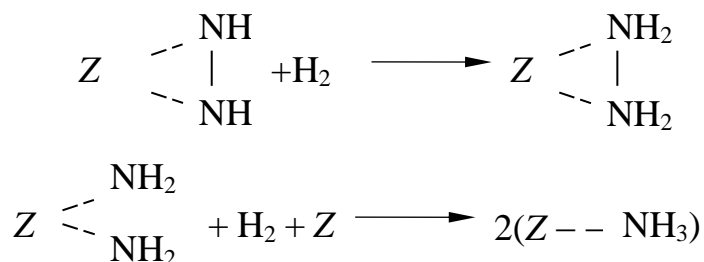


В результате хемосорбции атомы поверхности железного катализатора заряжаются положительно, а адсорбированные атомы азота приобретают эффективный отрицательный заряд.

Стадия 2. Характеризуется хемосорбцией водорода на отрицательно заряженных атомах азота:



Стадия 3. Происходит последующее гидрирование образовавшегося поверхностного промежуточного соединения:



Стадия 4. Комплекс $Z - - \text{NH}_3$ является нейтральным и легко разрушается, в результате чего происходит десорбция NH_3 :



В описании стадий используются следующие обозначения:

Z^* – активный центр, т. е. группа атомов железного катализатора, на которой происходит хемосорбция азота;

ZN_2 – хемосорбированный комплекс;

$Z(\text{NH})_2$; $Z(\text{NH}_2)_2$ – промежуточные соединения;

$Z - - \text{NH}_3$ – адсорбированный продукт.

Недостатки теории поверхностных промежуточных соединений:

1) нет прямых доказательств участия промежуточных соединений в каталитическом процессе;

2) в ряде случаев экспериментально не подтверждается постадийный механизм протекания каталитических реакций.

Однако в целом теория поверхностных промежуточных соединений правильно и наглядно объясняет механизм гетерогенного катализа и широко применяется.

3.4. Мультиплетная теория катализа

К 1930 г. в катализе общепринятыми являлись следующие закономерности:

- ускорение реакции, вызываемое катализатором, происходит в результате понижения энергии активации химической реакции;



- катализ происходит в мономолекулярном адсорбционном слое, непосредственно примыкающем к поверхности катализатора. При этом адсорбированные молекулы определенным образом ориентированы к поверхности;

- между адсорбцией и катализом не существует определенного рода прямой зависимости: катализ связан лишь с адсорбцией особого рода.

В основу мультиплетной теории А.А. Баландина легли принципы структурного и энергетического соответствия, объединяющие влияние химических и физических факторов в катализе:

І. Структурное соответствие. Заключается в том, что для протекания каталитической реакции пространственное расположение атомов в реагирующих молекулах и катализаторе должно быть таким, чтобы молекулы своими реагирующими атомами налагались с сохранением валентных углов на катализатор, соприкасаясь с его атомами.

Исходная и основная предпосылка мультиплетной теории связана с представлением о том, что катализ – явление химическое. Валентно-химические силы действуют на малых расстояниях, следовательно, атомы химически взаимодействуют только при сближении на расстояние длины связи. Исходя из этого, основным принципом мультиплетной теории является возможность наложения молекул на активные центры поверхности кристаллической решетки катализатора.

Важным предположением теории является одновременная адсорбция всех компонентов реакции на группе активных центров катализатора, поскольку адсорбция многоатомной молекулы не может осуществляться одним атомом катализатора. Строго говоря, связь молекулы с одним атомом катализатора может возникнуть, но при этом будет наблюдаться только адсорбция, а каталитического акта нет, т. к. молекула недостаточно активирована для участия в реакции. Группа активных центров атома называется мультиплетом.

Число атомов катализатора, входящих в мультиплеты, может быть 2, 3, 6, т. е. дублет, триплет, секстет. Таким образом, всю полноту гетерогенных каталитических реакций в органической химии можно представить этими мультиплетами, а также их последовательностью.

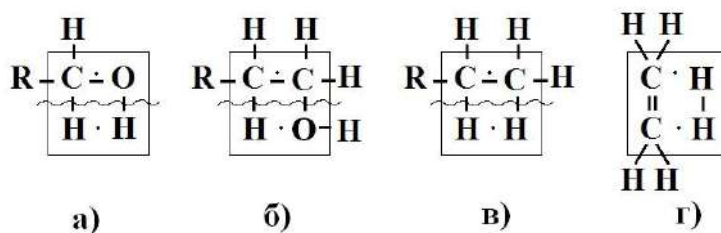
Атомы катализатора в мультиплете должны находиться на определенном расстоянии друг от друга в соответствии с размером и геометрией адсорбирующихся молекул. Наиболее простыми и часто встречающимися являются реакции дублетного типа, которые осуществляются двумя атомами поверхности катализатора.

Рассмотрим дублетные схемы некоторых конкретных процессов:

- а) дегидрирование спиртов;
- б) дегидратация спиртов;



- в) дегидрирование углеводородов;
г) гидрирование олефинов.



В рамки на схемах заключены так называемые индексные группы (реагирующие атомы). Остальные атомы сложных реагирующих молекул, не участвующие в реакции, – за рамкой. Однако внеиндексные заместители оказывают влияние на энергии диссоциации связей реагирующих атомов.

Все эти представления связаны с необходимостью ориентированной адсорбции молекул на поверхности катализатора. Поскольку в индексной группе межатомные расстояния могут быть различны, это обуславливает необходимость определенных межатомных расстояний на поверхности катализатора. Только тогда ориентированная адсорбция осуществляется с минимальным энергетическим барьером, а значит, с большей скоростью.

Способствуют снижению энергетического барьера реакции два фактора:

- в стадии образования мультиплетного комплекса связи реагирующих веществ ослабляются и деформируются;
- образование новых связей начинается в мультиплетном активном комплексе еще до полного разрыва исходных связей.

Носителем каталитической активности по А.А. Баландину является кристаллическая фаза, однако активными центрами могут быть и отдельные рентгеноаморфные осколки кристаллической решетки, содержащие необходимое для образования мультиплета количество атомов катализатора.

II. *Энергетическое соответствие.* Энергетическая часть мультиплетной теории рассматривает вопрос о соотношении энергий связей между атомами индексной группы и энергией связей атомов индексной группы, связанной с атомами катализатора. Эти соотношения наиболее четко проявляются при сравнении энергии связи атомов, например молекулы AB , в газе и энергией той же связи, когда молекула адсорбирована на поверхности катализатора атомами A и B .

А.А. Баландин выводит энергохимическое уравнение:

$$AB + 2K = A[K] + B[K] + Q_{A,B,K}, \quad (3.1)$$

где $Q_{A,B,K}$ – энергия, которая затрачена на разрыв связи молекулы AB на атомы, адсорбированные катализатором.

Далее используем уравнения:

$$\begin{aligned} AB &= A + B - Q_{AB} - \text{энергия разрыва связи } AB; \\ A + K &= A[K] + Q_{AK} - \text{энергия образовавшейся связи } AK; \\ B + K &= B[K] + Q_{BK} - \text{энергия образовавшейся связи } BK. \end{aligned}$$

Суммируя их А.А. Баландин получает:

$$AB + 2K = A[K] + B[K] - Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK}. \quad (3.2)$$

Из уравнений (3.1) и (3.2) следует:

$$Q_{A,B,K} = -Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK}.$$

Таким образом, по сравнению с газом связь на катализаторе будет ослаблена, если $Q_{AB} > Q_{AK} + Q_{BK}$. Если же $Q_{AB} < Q_{AK} + Q_{BK}$, то при адсорбции связь $A-B$ совсем разорвется. Это позволяет рассчитать для дублетной реакции теплоты образования и разложения мультиплетного комплекса и показать условия энергетического соответствия реагирующих веществ и катализатора.

Запишем теплоту образования мультиплетного комплекса согласно схеме $AB + CD \xrightarrow{\text{катализатор}} AC + BD$:

$$Q_{\text{обр}} = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}). \quad (3.3)$$

Теплота разложения

$$Q_{\text{разл}} = Q_{AC} + Q_{BD} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}). \quad (3.4)$$

Эти уравнения носят приближенный характер, т. к. они записаны для полного разрыва связей, а в действительности происходит деформация связей.

Величины $Q_{\text{обр}}$ и $Q_{\text{разл}}$ определяют энергию активации, т. е. высоту энергетического барьера реакции.

Если $Q_{\text{обр}} < Q_{\text{разл}}$, то лимитирующей стадией будет образование мультиплетного комплекса.

Если $Q_{\text{обр}} > Q_{\text{разл}}$, то лимитирующей стадией будет разложение мультиплетного комплекса.

На основе вышеизложенных уравнений А.А. Баландин вводит ряд новых обозначений:

- $U = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}$ – тепловой эффект реакции;
- $S = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}$ – сумма энергий образующихся и разрывающихся связей;
- $Q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$ – адсорбционный потенциал катализатора.

Минимальная энергия активации, а следовательно, наибольшая оптимальная активность катализатора отвечают условию $Q_{\text{обр}} = Q_{\text{разл}}$.

Сложение уравнений (3.3) и (3.4) дает нам новое уравнение:

$$2Q = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD} = U,$$

отсюда $Q = U/2$.



Приравнивая правые части уравнений (3.3) и (3.4), получаем:

$$2q = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD} = S,$$

отсюда $q = S/2$.

Таким образом, принцип энергетического соответствия состоит в том, что при подборе активного катализатора для эндотермической реакции нужно, чтобы адсорбционный потенциал катализатора (q) по возможности приближался к половине суммы энергий, образующихся и разрывающихся связей $S/2$. Для самого активного катализатора энергетический барьер равен половине теплового эффекта каталитической реакции $U/2$.

Катализатор будет оптимальным, если на единице его поверхности находится наибольшее количество участков, для которых выполняются условия $Q = U/2$ и $q = S/2$.

В уравнениях (3.3) и (3.4) значения энергий связей атомов индексной группы с катализатором принимаются с расчетом на полный разрыв связей атомов в молекуле. Поскольку полного разрыва связей в молекуле не происходит, а связи только деформируются, то для зависимости теплоты образования или разложения промежуточного мультиплетного комплекса от энергии активации А.А. Баландиным была предложена формула

$$E = -3/4 \cdot Q,$$

где знак «—» в формуле означает, что реакции эндотермические; E — экспериментально определяемая энергия активации; $3/4$ — коэффициент, который показывает, что происходит деформация связи, а не ее полный разрыв.

Достоинства мультиплетной теории:

- 1) позволяет предсказывать и объяснять ряд опытных фактов гетерогенного катализа, главным образом для различных гетеролитических реакций (гидрирования, дегидрирования, дегидратации и т. д.);
- 2) позволяет в ряде случаев оценивать и предвидеть активность катализаторов для однотипных реакций, т. е. подбирать оптимальный катализатор.

Недостатки теории:

- 1) теоретически недостаточно обоснована связь энергии активации каталитической реакции с теплотой образования и разложения мультиплетного комплекса;
- 2) не учитывается энтропия активации;
- 3) метод энергетического соответствия не применим для экзотермической реакции в определенной области энергий активации;
- 4) теория не применима для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с отдачей или присоединением электронов. Процессы отдачи или присоединения электронов могут происходить в различных пространственно отдельных участках поверхности (в случае если катализатор



металл или полупроводник). Иными словами, в этом случае не требуется строгое геометрическое соответствие между строением молекул и расположением атома мультиплета на поверхности катализатора. Кроме того, при применении принципа энергетического соответствия к этому типу реакций необходимо учитывать дополнительно ряд других энергетических величин – работу выхода электрона с поверхности катализатора, сродство к электрону или атому реагирующих молекул.

Сродство к электрону – способность атомов, молекул ионов присоединять электрон с образованием термодинамически устойчивой частицы; количественной мерой является энергия, выделяющаяся в процессе присоединения.

3.5. Теория активных ансамблей

Была сформулирована Н.И. Кобозевым в 1939 г. По некоторым положениям она близка к мультиплетной теории. Н.И. Кобозев, как и А.А. Баландин, считал, что катализ совершается на группе атомов катализатора на так называемом активном ансамбле. За активный ансамбль принимается активный центр, представляющий собой докристаллическое образование из нескольких атомов: n -атомный ансамбль, закрепленный на поверхности носителя адсорбционными силами (n – может равняться 1, 2, 3, 4 и т. д.). Теория Н.И. Кобозева распространяется на адсорбционные катализаторы. Это прежде всего катализаторы на носителях, в которых активный компонент наносится на каталитически неактивную подложку – носитель.

В своей теории Н.И. Кобозев исходит из того, что реальная поверхность носителя характеризуется блочным, мозаичным строением (рис. 3.1), в результате чего на поверхности возможно возникновение изолированных областей миграции, отделенных друг от друга энергетическими и геометрическими барьерами. Наглядно это можно представить следующим образом: отдельными миграциями могут быть как реальные ячейки, например, грани элементарных кристаллов, так и области носителя, прилегающие к центру адсорбции, характерные для энергетически неоднородной поверхности. Трещины и другие нарушения поверхности, дефекты кристаллов, нарушение стехиометрического состава также могут служить причиной возникновения областей миграций.

Кобозев предложил схему, пользуясь которой можно найти необходимый закон распределения частиц.

Если N частиц активного компонента металла будут распределены между L областями миграций частиц и если эти ячейки равноценны, то закон распределения этих частиц можно записать, используя закон распределения Пуассона:

$$W_n(v) = \frac{v^n}{n!} e^{-v}, \quad (3.5)$$



где $W_n(v)$ – вероятность того, что в одну ячейку попадет n атомов при их среднем числе $v = N/L$. Здесь v является непрерывно изменяющейся величиной, прямо пропорциональной всему содержанию активного компонента металла, а n – целое число (1, 2, 3...).

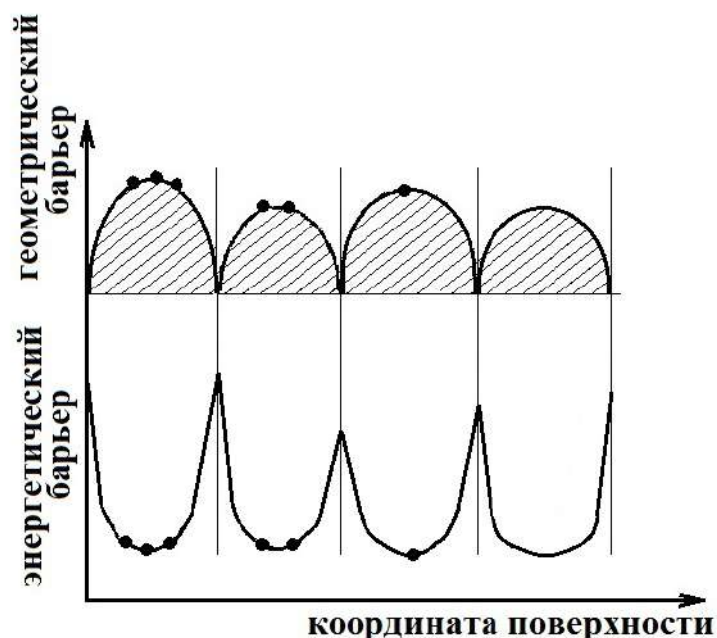


Рис. 3.1. Энергетические и геометрические барьеры на поверхности носителя

Попадание отдельных атомов катализатора в одну и ту же область миграции является независимым событием, распределение активной фазы по поверхности носителя подчиняется закону случайности. Если активный компонент достаточно равномерно наносится на носитель, то количество атомов, попадающих в данную область миграции, будет изменяться с изменением степени заполнения поверхности. По этим причинам на поверхности будут области миграции, содержащие различные количества атомов активной фазы.

Атомы активной фазы, попавшие в результате миграционного движения по поверхности ячейки в одну область, ассоциируются в один n -атомный ансамбль. Для каждой конкретной реакции активным является ансамбль, состоящий из определенного числа атомов, например:

Реакция	Катализатор	Носитель	Структура активного комплекса	Число атомов в ансамбле
Синтез NH_3	Fe	Уголь, асбест, алюмогель	Fe_3	$n = 3$



Реакция	Катализатор	Носитель	Структура активного комплекса	Число атомов в ансамбле
$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	Pt	Алюмогель, силикагель	Pt ₁	$n = 1$
Гидрирование этилена	Pt	Алюмогель, силикагель	Pt ₂	$n = 2$

На основании разнообразных исследований Кобозев пришел к выводу, что количество атомов, необходимое для создания активного ансамбля, зависит от механизма процесса и от типа превращенной связи.

В целом теория активных ансамблей может быть сведена к трем основным положениям:

- 1) носителем каталитической активности служит атомная (докристаллическая) фаза катализатора; поверхность носителя выполняет роль инертной подложки;
- 2) для каждого процесса активным центром является группировка (ансамбль) из определенного числа атомов катализатора;
- 3) атомы катализатора, попавшие по закону случайности в одну зону миграции, скатываются в потенциальную яму и ассоциируют там в n-атомный ансамбль.

Основным достоинством теории активных ансамблей является то, что теория хорошо объясняет закономерности катализа на адсорбционных катализаторах и избирательность действия таких катализаторов.

Недостатки:

- 1) теория не применима для кристаллических катализаторов, т. к. рассчитана по этой теории активность во много раз меньше опытных значений;
- 2) теория не объясняет механизмов каталитических процессов.

3.6. Электронный механизм хемосорбции и катализа на полупроводниках

Электронная теория хемосорбции и катализа основывается на том, что каталитическое действие поверхности полупроводника обусловлено взаимодействием хемосорбированной молекулы с электронами и свободными орбиталями твердого тела.

Свободные электроны и орбитали полупроводника выступают как активные центры, на которых происходит хемосорбция реагирующих атомов или молекул с последующим их взаимодействием. Теория допускает возможность существования различных видов связи хемосорбированных частиц с поверхностью полупроводника. По характеру связи делят



на донорные и акцепторные, которые, в свою очередь, могут иметь ионный и ковалентный характер. Термины «донорная» или «акцепторная связь» относятся к адсорбированному атому.

Акцепторную связь иначе называют *n*-связью, а донорную – *p*-связью. Это означает, что электроны или орбитали полупроводника участвуют в связи с хемосорбированным атомом соответственно.

Значение электронной теории катализа:

1) каталитическая активность прямо связана с числом свободных валентностей на поверхности катализатора, т. е. с концентрацией свободных электронов или орбиталей на поверхности;

2) позволила установить корреляцию между активностью катализатора и физическими свойствами полупроводника;

3) теория позволила объяснить причину существования различных форм хемосорбции, отличающихся характером связи адсорбированной частицы с решеткой адсорбента;

4) Объясняет возможность регулирования каталитического процесса на поверхности катализатора путем введения соответствующей добавки и изменение условий реакции.

Недостатки:

1) ионы адсорбата и полупроводника рассматриваются как бесструктурные точечные ионы. Участием конкретных атомных орбиталей (*s*, *p*, *d* и др.) в образовании связей «катализатор–реагент» пренебрегают;

2) основное внимание уделяется лишь коллективным свойствам твердого тела: свободным электронам, орбиталям;

3) основной недостаток заключается в том, что свойства поверхности полупроводников сопоставляются с физическими свойствами твердого тела, хотя между ними имеется только косвенная связь. И те и другие свойства зависят от химического состава и структуры, т. е. в теории недостаточна отражена химическая природа катализатора.

3.7. Теория пересыщения С.З. Рогинского

Теория не конкретизирует структуру и природу активной поверхности, а исходя из термодинамических понятий, выделяет в качестве типичных носителей особые свойства активной поверхности – термодинамические неустойчивые состояния, обладающие избыточной свободной энергией. Теория охватывает все типы активных структур: пики, ямы, ансамбли, дефекты решетки и т. д. и рассматривает в то же время химическую неоднородность как один из многих типов неравновесных состояний.

Мерой избыточной свободной энергии поверхности может служить ее пересыщение, т. е. изменение свободной энергии при переходе от заданного системе состояния к устойчивому, равновесному состоянию



при данных условиях. Избыточная свободная энергия твердого тела непосредственно не проявляется в катализе – она служит предпосылкой образования отдельных структур, обладающих желаемыми свойствами, в том числе и каталитическими.

Возможно три типа пересыщения:

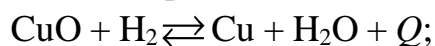
- 1) дисперсионные пересыщения, связанные с возникновением больших удельных поверхностей;
- 2) фазовые пересыщения, обусловленные получением нестойких фаз или наличием незавершенных фазовых переходов;
- 3) химические пересыщения, возникающие в условиях получения тел с необычным химическим составом (например, захват примесей).

Для получения активных пересыщенных структур процесс приготовления катализаторов необходимо проводить в условиях, далеких от термодинамического равновесия. В таких условиях образуются наиболее дефектные несовершенные структуры, обладающие избыточной свободной энергией.

Условия получения активных катализаторов:

- 1) целесообразно катализатор готовить быстро. Чем быстрее идет процесс, тем больше вероятность образования неравновесных состояний и пересыщение поверхности, активнее катализатор;
- 2) при восстановлении катализаторов в динамических условиях следует увеличивать скорость подачи газа-восстановителя для максимального удаления продуктов реакции и создания максимального пересыщения;
- 3) при эндотермических процессах приготовления катализаторов, выгодно работать при максимально высоких температурах (до области спекания) с быстрым подъемом температуры;
- 4) если катализатор готовится по многостадийному процессу, то каждую стадию следует проводить так, чтобы пересыщение суммировалось по стадиям и было максимальным.

Пример. Получение медного катализатора восстановлением оксида меди водородом. Реакция экзотермическая.



$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}. \quad (3.6)$$

В соответствии с изложенной теорией катализатор необходимо получать при возможно меньшем значении константы равновесия (уравнение (3.6)). Для этого следует энергично удалять воду и поддерживать высокое давление водорода. Равновесие при этом сдвинется вправо. Поскольку реакция протекает с выделением тепла, ее можно сдвинуть вправо, уменьшая температуру.



Достоинства теории:

- 1) впервые дана количественная трактовка связи свободной энергии поверхности с ее активностью;
- 2) теория дает указание, как получить активный катализатор.

Недостатки теории:

- 1) отсутствует представление о том, как построены активные центры;
- 2) остается неясным вопрос о максимальном пересыщении: нельзя увеличивать пересыщение до бесконечности;
- 3) недостаточно выяснен вопрос о стабильности полученных пересыщений;
- 4) в ряде случаев активность катализатора не зависит от способов его приготовления, а формируется в процессе разработки и эксплуатации катализатора.

3.8. Химическая теория Г.К. Борескова

Основные положения теории:

1. Изменение скорости химической реакции при гетерогенном катализе вызывается промежуточным поверхностным взаимодействием реагирующих веществ с катализатором. Активность твердого катализатора в данном случае определяется его химическим строением.

2. Каталитическая активность присуща поверхности кристаллических твердых тел и не связана с особым состоянием или особыми структурными элементами их поверхности. Отсюда не следует, что только кристаллы могут обладать каталитической активностью. В гетерогенном катализе используются и аморфные катализаторы (алюмосиликаты, силикагель и т. д.).

3. Удельная каталитическая активность (активность единицы поверхности) катализаторов постоянного состава примерно одинакова. Основным фактором, определяющим удельную каталитическую активность катализатора, является химический состав или химическое строение.

4. Повышение общей активности катализатора, характеризующее промышленную ценность, достигается увеличением работающей поверхности катализатора.

В обобщенном виде перечисленные положения отражены в так называемом «*правиле Борескова*»: удельная каталитическая активность сравнительно мало зависит от состояния поверхности и определяется, в основном, химическим составом катализатора и его химическим строением.

подавляющее большинство используемых катализаторов является кристаллическими веществами. Методами адсорбции установлено, что поверхность каталитических металлов, окислов и других соединений обладает значительной химической активностью – она с большой скоростью



и значительным выделением тепла связывает молекулы многих газов. Это также подтверждают данные изотопного обмена. Например, атомы кислорода поверхности многих окислов даже при низкой температуре обмениваются атомами кислорода, содержащихся в водяном паре.

Связи в поверхностных промежуточных соединениях имеют ту же природу, что и химически связанные молекулы. Но энергия связи может быть различна и зависит от числа уже прореагировавших молекул. Это приводит к тому, что поверхностные соединения гораздо богаче по набору возможных энергий связи, чем обычные стехиометрические соединения. Это обстоятельство и определяет широкое распространение гетерогенного катализа на твердых катализаторах.

В большинстве случаев ускорение реакции при гетерогенном катализе обуславливается тем, что энергия активации всех этапов нового реакционного пути ниже энергии активации без катализатора. Поэтому в большинстве случаев активность твердых катализаторов пропорциональна их рабочей поверхности и выражена следующим образом:

$$A = a_u \cdot S \cdot \alpha, \quad (3.7)$$

где A – общая каталитическая активность; a_u – удельная каталитическая активность; S – рабочая поверхность катализатора; α – доля работающей поверхности катализатора.

Г.К. Боресков утверждает, что величина удельной каталитической активности специфична, зависит от химического состава. Решение вопроса о пределах возможного изменения удельной активности катализаторов постоянного состава стало возможным лишь благодаря разработке надежных адсорбционных методов измерения внутренней поверхности пористых катализаторов. Существующие до этого данные по изменению удельной каталитической активности нельзя считать достоверными без изучения поверхности. Приведенные тщательные исследования в этой области показывают, что удельная каталитическая активность сравнительно мало зависит от состояния поверхности и определяется в основном химическим составом катализатора и его химическим строением.

Однако приведенные закономерности нельзя считать универсальными, т. к.:

1. Активность разных граней кристаллов может отличаться в несколько раз, а развитие тех или иных граней регулируется очень трудно.
2. Не всегда удается при вариации поверхности полностью избежать изменений состава. Существующие изменения состава происходят под воздействием самих реагирующих веществ при медленном установлении стационарного состояния, что приводит к значительному колебанию активности.



3. Для сложных катализаторов вступают в силу фактор распределения отдельных компонентов – развитие поверхности контакта между фазами. Г.К. Боресков также признает, что удельная каталитическая активность деформированных структур сильно отличается от активности нормальных структур.

4. Поскольку общая каталитическая активность зависит от работающей поверхности катализатора, необходимо выяснить, что это за величина.

Для массивных катализаторов (фольга, сетка, проволока) работающая поверхность равна полной величине поверхности катализатора. Если катализатор пористый, имеющий значительную внутреннюю поверхность, то скорость диффузии может оказаться недостаточной для выравнивания концентраций реагентов в ядре потока и в глубине зерна. В этом случае в рабочую поверхность будет входить лишь доля от внутренней поверхности катализатора. Доля работающей поверхности зависит от удельной активности, пористой структуры, размера зерен катализатора, температуры, состава реакционной смеси и т. д.

Достоинства теории:

1) если единственным фактором, определяющим величину удельной активности, является химический состав катализатора, то тем самым устанавливается определенная зависимость каталитической активности от положения элементов в периодической таблице Менделеева;

2) удельная каталитическая активность катализатора не зависит от способа его приготовления, что подтверждается экспериментально.

3.9. Соотношение Бренстеда–Поляни и его применение для предвидения каталитического действия

Это соотношение между энергией активации каталитического процесса и энергией какой-либо связи, участвующей в образовании активного комплекса на поверхности катализатора.

В отличие от принципа энергетического соответствия в мультиплетной теории, при новом подходе не нужно знать состав мультиплетного комплекса и энергию всех связей в промежуточном соединении между молекулами реагирующих веществ и катализатором. Достаточно знать энергию только одной связи, участвующей в промежуточном соединении.

Запишем соотношение линейности Бренстеда–Поляни между энергией активации E_a реакции и энергией связи Q кислорода с металлом на поверхности оксида металла:

$$E_a = E_0 + \alpha Q, \quad (3.8)$$

где E_0 и α (коэффициент линейности) – константы в ряду разных оксидов металлов; E_a – энергия активации, определяемая по уравнению Аррениуса.



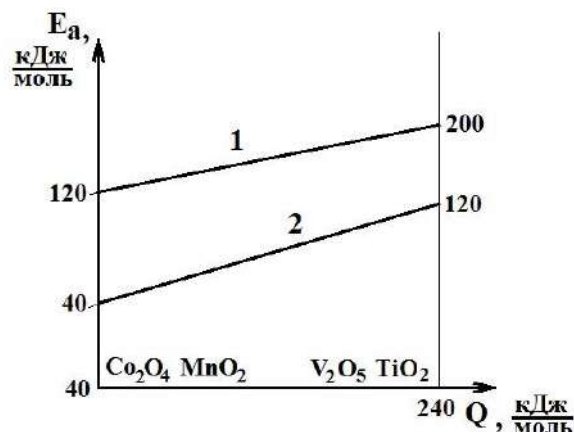


Рис. 3.2. Зависимость энергии активации реакции от энергии связи поверхностного кислорода в оксиде металла (катализаторе)

Из рис. 3.2 видно, что эксперимент соответствует теории, т. е. каталитическая активность в ряду



совпадает с последовательностью увеличения энергии связи кислорода на поверхности оксида.

Достоинства:

- 1) простота и наглядность метода;
- 2) возможность предвидеть качественные изменения активности при изменении состава оксидных катализаторов;
- 3) возможность направленного регулирования каталитической активности катализатора путем изменения его состава.

Недостатки:

- 1) соотношение Бренстеда–Поляни не универсально, т. к. E_a активного комплекса зависит не только от энергии связи кислорода с катализатором. Существенное влияние могут иметь и энергии связей других участников реакции с катализатором. Другими словами, для более точного предвидения необходимо изучать и учитывать закономерности изменения и всех связей активного комплекса;
- 2) не учитывается возможное изменение содержания кислорода в поверхностном слое катализатора в условиях протекания реакции;
- 3) существенные осложнения наблюдаются при использовании соотношения линейности применительно к кислотно-основным каталитическим реакциям.

Хотя природа каталитического действия в общих чертах ясна, на данный момент не создана общая единая теория предвидения каталитической активности. Это обусловлено чрезвычайной сложностью расчета скоростей каталитических процессов даже для простых химических

реакций. Поэтому приходится довольствоваться частными, приближенными зависимостями, справедливыми лишь для отдельных групп катализаторов и реакций. В последние годы для исследований протекающих на поверхности катализатора реакций и составления структур активных центров применяются квантово-химические расчеты.

Вместе с тем наиболее современные теории катализа (А.А. Баландин, С.З. Рогинский, Г.К. Боресков) указывают основные направления (пути, методологию), которые положены в основу методов приготовления катализаторов.



4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТАКТНЫХ МАСС

Качество катализаторов определяет основные показатели химических производств: скорость образования и выход полезного продукта, интенсивность процесса, длительность непрерывной работы реакторов. Производство катализаторов требуемого состава и качества является чрезвычайно сложной задачей, включающей в себя выполнение большого количества этапов, основными из которых являются следующие:

- 1) получение исходного твердого материала, содержащего кроме веществ, входящих в состав конечного катализатора, другие вещества, подлежащие в дальнейшем удалению;
- 2) выделение соединения, которое является собственно катализатором. Лишние вещества удаляют из исходного материала термическим разложением, выщелачиванием или иным способом. Катализатор выделяется при этом в виде самостоятельной фазы;
- 3) изменение состава катализатора при взаимодействии с реагентами и под влиянием условий реакций (восстановление, разработка).

Для синтеза катализаторов применяют разнообразные исходные вещества. Сырьем для производства контактных масс обычно служат соли каталитически активных соединений, золи, оксиды, силикаты и алюминаты щелочных и щелочноземельных металлов и различные природные минералы, используемые как носители и компоненты. Выбор исходных веществ определяется составом будущего катализатора, содержанием примесей, дефицитностью сырья и его стоимостью. Сырье должно удовлетворять следующим требованиям:

- постоянство химического и фазового состава;
- отсутствие вредных примесей, в том числе каталитических ядов;
- необходимый размер частиц и др.

По способам производства контактных масс катализаторы классифицируют следующим образом: осажденные, на носителях, полученные методом механического смешения компонентов, плавленые, скелетные, природные, органические, цеолитные, коллоидные и др.

Методы приготовления определяют форму первичных частиц, степень дисперсности и равномерность распределения по матрице каталитических компонентов, пористую структуру, а следовательно, и активность контактных масс. Кроме того, они влияют на механическую прочность, износоустойчивость и другие эксплуатационные характеристики, обуславливающие срок службы катализаторов. Заданный тип пористой структуры получают различными приемами в зависимости от природы изготавливаемого катализатора.



Например, в осажденных контактных массах эти важнейшие параметры зависят в большой мере от условий осаждения (рН среды, концентрации реагентов, температуры, скорости осаждения и др.), промывки, термообработки. При сухом смешивании компонентов пористость полученной контактной массы во многом определяется степенью измельчения исходных компонентов или шихты, способом формования, температурой и временем термообработки. Механическая прочность гранул достигается правильно выбранным способом формования, условиями термообработки, специально вводимыми добавками.

4.1. Методы синтеза катализаторов, основанные на осаждении

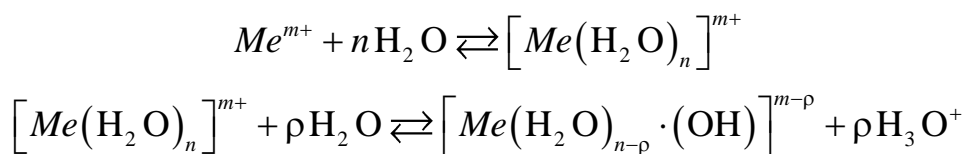
К осажденным контактным массам относят катализаторы, полученные осаждением одного или совместным осаждением (соосаждением) нескольких компонентов из растворов. Этими методами получают до 80 % всех оксидных катализаторов, носители катализаторов и сорбенты. Существенным достоинством метода является возможность в широких пределах варьировать пористую структуру, а именно внутреннюю поверхность катализаторов и носителей. К недостаткам относят большой расход реагентов и существенное количество сточных вод, а также то, что осажденные контактные массы удерживают примеси в виде кислотных остатков и продуктов неполного гидролиза, которые, в свою очередь, могут являться каталитическими ядами.

Катализаторы на основе осажденных контактных масс готовят, используя способы сухого и влажного формования. Блок-схема приготовления осажденных катализаторов приведена на рис. 4.1.

Указанный порядок стадий в каждом конкретном случае может меняться, возможно совмещение отдельных стадий или их исключение.

Рассмотрим особенности каждой стадии.

Приготовление растворов исходных реагентов. Растворением называют процесс образования гомогенной системы переменного состава, образованной не менее чем двумя независимыми компонентами. Обычно исходными веществами для получения оксидных систем являются более или менее концентрированные растворы соответствующих солей (нитратов, ацетатов, оксалатов и др.). Независимо от способа приготовления раствора при взаимодействии соли с водой происходит быстрая гидратация с образованием гидратированного катиона, который с течением времени гидролизуется по схеме:



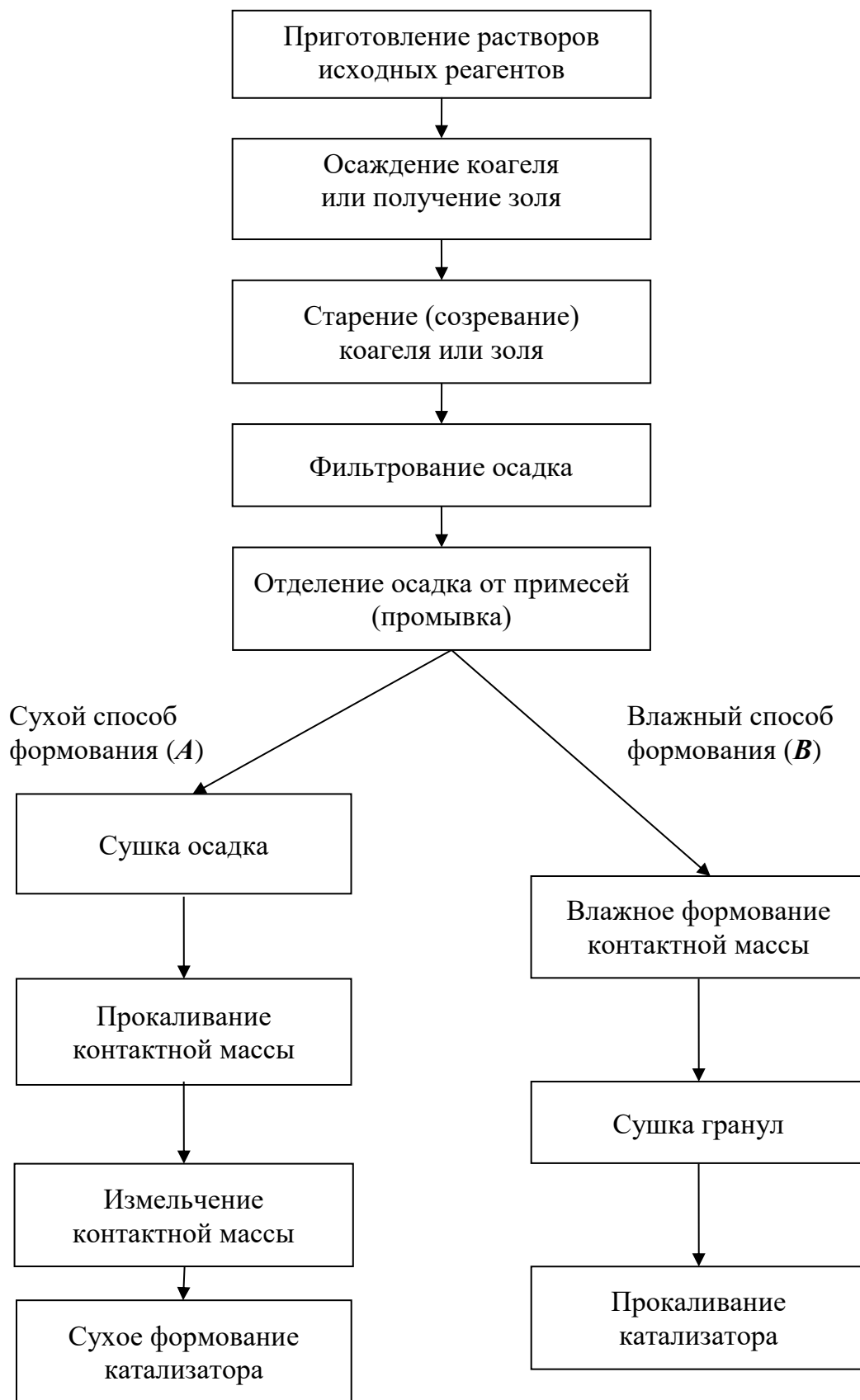


Рис. 4.1. Блок-схема производства осажденных катализаторов



Продукты гидролиза полимеризуются в комплексы, которые можно представить общей формулой $[Me(OH)_m]_n^{p+}$, где n зависит от условий гидролиза и природы металла. Величина n варьирует в широких пределах. Состав раствора, как правило, в значительной степени изменяется во времени и зависит от природы катиона, рН среды, температуры, концентрации и т. д. Глубина гидролиза исходных веществ оказывает существенное влияние как на физические свойства осадков, так и на каталитические свойства катализатора.

Скорость процесса растворения определяется по выражению

$$\frac{G_p}{\tau_p} = \left(\frac{D}{\delta} \right) F_{cp} (C_p - C_o) = \beta F_{cp} (C_p - C_o), \quad (4.1)$$

где G_p – количество растворяемого вещества; τ_p – время растворения; D – коэффициент диффузии растворяемого вещества; δ – толщина диффузионного пограничного подслоя; F_{cp} – средняя во времени поверхность растворения; C_p – концентрация насыщенного раствора; C_o – средняя концентрация растворяющегося вещества в основной массе раствора; β – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе.

Основными факторами, ускоряющими процесс растворения, являются перемешивание, повышение температуры и измельчение исходных реагентов. Перемешивание позволяет уменьшить δ и равномерно распределить твердые частицы по объему жидкой фазы. С ростом температуры уменьшается вязкость растворов, увеличивается значение коэффициента диффузии (D) и для большинства веществ возрастает растворимость в воде (C_p). Измельчение исходных твердых веществ приводит к возрастанию F_{cp} .

Растворение проводят в реакторах с механическим или пневматическим перемешиванием. Возможно применение противоточных смесителей (например, шнековых) с механическим перемещением твердого материала навстречу потоку растворителя. Противоток позволяет повысить значение $(C_p - C_o)$ в конце процесса растворения.

Осаждение. Это процесс образования твердой фазы в результате химической реакции при сливании растворов исходных компонентов. Переход растворенного вещества в осадок является совокупностью двух процессов:

- образование зародышей твердой фазы и рост кристаллов;
- укрупнение гелеобразных частиц при одновременном их осаждении.

Известно, что каталитически активными системами являются термодинамически неустойчивые состояния вещества, процесс образования



которых следует проводить в условиях, далеких от равновесия. Стадия осаждения является наиболее ответственной за получение активной формы катализатора, поэтому очень важно соблюдать оптимальный режим осаждения. В общем случае характер и структура осадка будут определяться следующими факторами: составом и концентрацией исходных веществ, рН среды, интенсивностью перемешивания, температурой процесса, порядком сливания растворов и условиями введения осадителей.

Получению активных масс способствует образование большого числа мелких зародышей – центров кристаллизации. Число центров кристаллизации (n) связано со степенью пересыщения системы соотношением

$$n = A \left(\frac{C}{C_p} - 1 \right), \quad (4.2)$$

где A – коэффициент пропорциональности; C – концентрация раствора; C_p – концентрация насыщенного раствора; C/C_p – степень пересыщения.

Увеличение степени пересыщения приводит к образованию более мелкого и активного осадка. Для увеличения числа центров кристаллизации и увеличения скорости осаждения процесс следует проводить:

- с использованием концентрированных исходных растворов;
- при низкой температуре и рН среды;
- при интенсивном перемешивании.

Скорость осаждения (W_{oc}) для частиц шарообразной формы можно рассчитать по уравнениям, вид которых зависит от величины критерия Рейнольдса:

$$W_{oc} = \frac{d_3^2 g (\rho_{TB} - \rho)}{18\mu} \quad (Re \leq 2, \text{ ламинарная область}); \quad (4.3)$$

$$W_{oc} \approx 0,78 \frac{d_3^{0,43} (\rho_{TB} - \rho)^{0,715}}{\rho^{0,285} \mu^{0,43}} \quad (2 < Re < 500, \text{ переходная область}); \quad (4.4)$$

$$W_{oc} \approx 5,46 \sqrt{\frac{d_3 (\rho_{TB} - \rho)}{\rho}} \quad (Re > 500, \text{ турбулентная область}), \quad (4.5)$$

где d_3 – диаметр частиц; g – ускорение свободного падения; ρ_{TB} – плотность твердой фазы; ρ – плотность дисперсионной среды; μ – вязкость дисперсионной среды.

Форма твердых частиц суспензий и осадков часто отличается от сферической. Она может быть овальной, игольчатой, пластинчатой и т. д. Для расчета значений скорости осаждения таких частиц в расчетные уравнения вводят поправочный коэффициент пропорциональности; для округлых частиц он равен 0,77, угловатых – 0,66, пластинчатых – 0,43.



На практике осаждение проводят в периодическом и непрерывном режимах. При *осаждении в периодическом режиме* в раствор исходных веществ вливают раствор осадителя. Здесь осаждение идет при постоянном изменении условий (концентрации и рН среды) и осадок получается неоднородным по составу и дисперсности даже при интенсивном перемешивании.

При *непрерывном осаждении* на протяжении всего процесса в реактор подают растворы исходных веществ, а из реактора непрерывно отводят образующийся осадок в виде пульпы или суспензии, которые затем отправляют на фильтрацию и промывку. Осадок в этом случае получается более однородный. Проведенные исследования дисперсности труднорастворимых осадков показали, что минимальный размер частиц, образующих поверхность, не зависит от природы вещества и составляет 4 ± 1 нм.

Процесс осаждения преимущественно проводят в реакторах периодического и непрерывного действия с мешалками различных конструкций.

Фильтрация полученного осадка. Это процесс разделения дисперсной фазы и дисперсионной среды с помощью специальных устройств – фильтров или центрифуг.

Фильтрация дисперсных систем на тонкопористых фильтровальных перегородках осуществляется, как правило, в ламинарной области. В этом случае процесс описывается уравнением

$$\frac{dV}{d\tau S} = \frac{\Delta P}{\mu(R_{oc} + R_{\phi})}, \quad (4.6)$$

где V – объем фильтрата; τ – продолжительность фильтрования; S – поверхность фильтрования; μ – вязкость дисперсионной среды; ΔP – разность давлений; R_{oc} , R_{ϕ} – гидравлическое сопротивление слоя осадка и фильтровальной перегородки соответственно.

Важной характеристикой осадка, получаемого при фильтровании суспензии, является отношение объема каналов между зернами, занятого жидкостью в момент фильтрования, к общему объему осадка, т. е. *порозность* (ε). Ее значение вычисляют следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{V_{oc} - V_{TB}}{V_{oc}} = 1 - \frac{G_{TB}}{\rho_{TB} V_{oc}}, \quad (4.7)$$

где V_{oc} – объем осадка; V_{TB} – объем дисперсной фазы в осадке; G_{TB} – количество дисперсной фазы; ρ_{TB} – плотность дисперсной фазы.

Движущей силой процесса центрифугирования является центробежная сила, которая достигает больших значений, чем в процессе фильтрования. В результате осадок остается в роторе, а дисперсионная среда удаляется.



Разнообразие оборудования, которое может быть использовано для процесса разделения твердой и жидкой фаз, достаточно велико. Вместе с тем затруднение вызывает отделение высокодисперсных сжимаемых осадков, которые образуются при использовании метода осаждения.

В производстве контактных масс практически неизбежной является стадия промывки осадка, поскольку из него необходимо удалить продукты неполного гидролиза и адсорбированные на поверхности катионы и анионы. Все побочные продукты осаждения оказывают сильное и, чаще всего, отрицательное влияние на формирование развитой поверхности катализатора и его активности.

Для улучшения фильтруемости и оседания осадков необходимо получать их в условиях, благоприятствующих образованию сравнительно прочных крупных агрегатов, не слишком различающихся по размерам.

Обезвоживание осадков и гелей. Обязательной стадией процесса подготовки систем на основе осадков и гелей, полученных различными методами, является сушка. На этой стадии происходит формирование текстуры и других физических свойств катализаторов, поэтому она играет большую роль в процессе приготовления. Пористая структура катализатора и его эксплуатационные характеристики зависят от ряда факторов:

- природы осадка или геля;
- содержания воды в гидрогеле перед сушкой;
- способа сушки;
- температуры и скорости удаления воды из образца;
- свойств интермицеллярной жидкости;
- количества и природы примесей в высушиваемом материале.

После фильтрования и промывки осадки содержат 10...60 % влаги, которую необходимо удалить. В промышленной практике используют различные способы сушки материалов. Наиболее приемлемыми для приготовления катализаторов считают: конвективную – непосредственное соприкосновение осадка с сушильным агентом; контактную – передача теплоты от стенки сушилки к материалу за счет теплопроводности последнего; электрическую – с использованием джоулева нагрева или токами высокой частоты. Реже используют распылительную и радиационную сушку.

Скорость сушки зависит от характера связи влаги с материалом и механизма ее перемещения из глубины твердого тела к поверхности испарения, определяемого главным образом порозностью осадка. Осадки грубокапиллярной структуры (диаметр каналов более 10 мкм) высушиваются быстрее, чем материалы, состоящие из тонкокапиллярных частиц. Скорость сушки замедляется, если влага осадка содержит растворенные вещества, способные кристаллизоваться на поверхности пор. Это



нежелательное явление приводит к уменьшению размера последних, а также увеличению содержания примесей.

В общем случае скорость процесса сушки (u) определяется по уменьшению влажности материала (dW) за некоторый промежуток времени ($d\tau$):

$$u = \frac{dW}{d\tau}. \quad (4.8)$$

В процессе сушки поверхность материала уменьшается. Это связано с протеканием двух процессов – переконденсации первичных частиц и зарастания мест контактов между ними. Эти процессы ускоряются при увеличении содержания основных или кислых солей, с ростом температуры и продолжительности старения осадков.

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

Прокаливание катализатора. Одной из важнейших операций при приготовлении контактных масс является прокаливание. На этой стадии чаще всего получается собственно активное вещество катализатора (каталитически активная фаза). Условия прокаливания (температура, время, скорость нагрева, среда) в значительной мере определяют средний диаметр пор и размер поверхности полученной контактной массы.

В соответствии со схемой, приведенной на рис. 4.1, прокаливанию подвергают либо готовые гранулы катализатора, полученные после влажного формования, либо высушенный неформованный осадок. В последнем случае, при необходимости, в схему включают процесс измельчения. Прокаливание обычно проводят при температуре, равной или большей температуры каталитической реакции. В крупнотоннажных производствах используют прокалочные печи с непосредственным обогревом катализатора, нагретым воздухом, дымовыми или инертными газами. Чаще всего, это вращающиеся печи, реакторы шахтного типа и кипящего слоя. В малотоннажных производствах и для прокаливания дисперсных материалов используются муфельные печи с электрическим обогревом.

На практике иногда совмещают операции сушки и прокаливания в одних аппаратах, изменяя последовательно температурный режим. В этом случае объединенный процесс носит название *термообработки*.

Формование контактных масс. Производство осажденных контактных масс различается способами формования (рис. 4.1). По направлению A предусматривается сухое формование материала различными методами: таблетированием, гранулированием на тарельчатом грануляторе, дроблением.



Таблетирование и гранулирование требуют дополнительного тонкого измельчения прокаленного катализатора с получением тонкодисперсного порошка. При плохом гранулировании массы к порошку добавляют связующие материалы, которые должны быть инертными по отношению к катализируемой реакции и стабильными в условиях процесса.

Для катализаторов, получаемых по направлению *В* влажного формования, пригодны методы экструзии, вмазывания пасты, коагуляции в капли и т. д.

Стадия формования является ответственной за прочностные характеристики катализатора, в некоторой степени формирует пористую структуру и поверхность (таблетирование при регулировании давления).

4.2. Методы приготовления катализаторов, основанные на пропитке носителя

Контактные массы, относящиеся к этой группе, получают нанесением активных компонентов на пористую основу – носитель (подложку), как правило, инертный для данного процесса.

Технология катализаторов нанесением активного компонента на носитель обладает рядом преимуществ по сравнению с другими: относительной простотой, меньшим количеством вредных отходов, более эффективным использованием активного вещества.

Суть метода: пористую основу пропитывают растворами, содержащими соединения катализатора, которые при последующей обработке переходят в активные компоненты. Чаще всего используют термически нестойкие соли: нитраты, карбонаты, ацетаты, анионы которых можно легко удалить при термообработке. Для получения металлических нанесенных катализаторов вначале на носителе получают их оксиды, которые затем восстанавливают до металла. В качестве восстанавливающих агентов используют водород, монооксид углерода, пары метанола и др.

Пропитка пористого носителя состоит из следующих стадий:

- удаление газа из пор носителя;
- обработка носителя раствором;
- удаление избытка раствора;
- сушка и прокаливание катализатора.

Удаление газа, чаще всего воздуха, из пор носителя осуществляют вакуумированием. При этом улучшается однородность пропитки зерен и увеличивается скорость процесса. В промышленных условиях эту стадию часто опускают из соображений упрощения процесса. Пропитку осуществляют как периодически, так и непрерывно. При непрерывной пропитке получают более однородные по составу катализаторы. Для этих целей преимущественно используют пропиточные машины, в которых



носитель загружается в перфорированные или сетчатые барабаны, перемещаемые с помощью транспортеров, и опускающиеся на время в емкость с пропиточным раствором. При движении в обратном направлении в поднятом состоянии раствор стекает из барабанов в емкость. Пропитанный носитель без выгрузки из барабанов может быть подвергнут дальнейшей обработке (например, сушке). Более эффективным считают циркуляционный способ нанесения, когда гранулы носителя неподвижны и сквозь их слой циркулирует раствор активного вещества (колонный способ).

Пропитка может быть однократной и многократной. Последнюю применяют в том случае, когда за один раз невозможно нанести требуемое количество солей. После каждой стадии пропитки должна осуществляться термообработка. Она необходима для того, чтобы перевести растворимые соли в нерастворимые продукты их термораспада. При определении числа пропиток учитывается характер пористой структуры носителя. Крупнопористые материалы быстро насыщаются наносимым компонентом, и увеличивать число пропиток здесь нецелесообразно. Тонкопористые носители пропитывают многократно, но следует иметь в виду, что тонкие поры могут быстро забиваться активными соединениями и не будут участвовать в каталитическом акте. В отсутствии этого нежелательного эффекта число пропиток определяется, исходя из экономических показателей процесса. В результате активный компонент наносится до определенного оптимума, который зависит от размеров пор.

Катализаторы, предназначенные для работы в диффузионной и кинетической областях, должны обладать различной равномерностью и глубиной пропитки. Характер пористой структуры носителей определяет распределение активного компонента по объему зерна. На рис. 4.2 схематично изображены два типа возможного распределения активного компонента по профилю зерна.

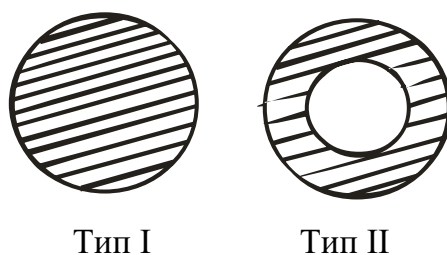


Рис. 4.2. Схематическое изображение распределения нанесенного активного компонента по объему зерна катализатора

Тип I соответствует равномерному распределению активного компонента и оптимален при отсутствии диффузионных торможений. Для катализаторов, работающих во внешнедиффузионной области, более



приемлем метод пропитки рассчитанным количеством раствора. В этом случае для проведения указанных процессов эффективен тип II.

Локальное и макроскопическое распределение активной составляющей зависит от структурных и физико-химических характеристик носителя, количества активного компонента, механизма взаимодействия активного компонента с поверхностью носителя и условий проведения каталитического процесса.

Условия пропитки определяют суммарное количество активных компонентов в катализаторе (G), которое зависит от большого числа факторов:

$$G = f(\tau, C_p, t, d_z, S_{уд}, r_e, D_э, \mu_{ж}, u, \sigma, \theta_c, \Phi, \beta_{кр}), \quad (4.9)$$

где τ – время пропитки; C_p – концентрация пропитывающего раствора; t – температура пропитки; d_z – диаметр зерна катализатора; $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности; r_e – эквивалентный радиус пор; $D_э$ – эффективный коэффициент диффузии; $\mu_{ж}$ – коэффициент вязкости пропитывающего раствора; u – скорость пропитки; σ – коэффициент поверхностного натяжения; θ_c – краевой угол смачивания; Φ – фактор формы поры; $\beta_{кр}$ – коэффициент кривизны пор.

Количество нанесенного активного вещества увеличивается во времени до насыщения носителя. Скорость пропитки (u) повышается с возрастанием концентрации наносимых компонентов в пропитывающем растворе (C_p) до некоторого предела. Это связано с тем, что с ростом *концентрации* будет увеличиваться и вязкость раствора, отрицательно влияя на скорость пропитки. Кроме того, с увеличением C_p до насыщенного состояния может происходить закупорка устьев пор, особенно в тонкопористых носителях. Рост температуры оказывает положительное влияние вследствие одновременного увеличения эффективного коэффициента диффузии ($D_э$) и понижения вязкости пропитывающего раствора ($\mu_{ж}$).

При увеличении удельной площади поверхности носителя содержание активных компонентов будет повышаться, а скорость пропитки будет падать вследствие одновременного уменьшения эквивалентного радиуса пор. При всех условиях скорость пропитки уменьшается с увеличением диаметра зерна катализатора и коэффициента кривизны пор, который при глобулярном строении носителя возрастает по мере уменьшения глобул, а следовательно, и r_e . В значительной степени свойства контактных масс, получаемых методом пропитки, определяются степенью дисперсности активного вещества на поверхности носителя и зависят от способа нанесения его на подложку.

Известно несколько методов пропитки, которые применяют в зависимости от соотношения параметров в уравнении (4.9):

1. *Окунание*. Носитель погружают в раствор и выдерживают в нем при заданной температуре определенное время, осуществляя постоянное



перемешивание. Время пропитки слоя пористого тела, имеющего толщину l , выражается формулой

$$\tau = A \frac{2l^2 \mu}{r_e \sigma \cos \theta_c}, \quad (4.10)$$

где A – коэффициент, зависящий от различных факторов.

2. *Опрыскивание*. Носитель опрыскивают раствором активных солей, метод более экономичен, но трудно получить однородный продукт. При опрыскивании необходимо осуществлять перемешивание носителя (обновление поверхности, подвергающейся действию раствора).

3. *Пропитка расплавом солей*. Применяют в том случае, когда отсутствуют растворители, позволяющие проводить пропитку из растворов.

4. *Пропитка с упариванием раствора*. Используется редко.

При получении отдельных катализаторов из нерастворимых солей пропитку совмещают с осаждением, которое протекает прямо в порах катализатора. В случае необходимости нанесения нескольких компонентов проводят нанесение сначала одного, затем другого компонента.

Необходимой стадией приготовления нанесенных катализаторов является сушка гранул, пропитанных раствором активного соединения. Стадия сушки может оказывать существенное влияние на распределение активного компонента в грануле катализатора. Кинетика процесса сушки определяет скорость испарения и подвода раствора в зону испарения. Процесс осложняется тем, что после достижения концентрации насыщения происходит выделение из раствора частиц растворенного вещества. При этом возможно его перераспределение. Относительно равномерное распределение достигается тогда, когда реализуется пленочный механизм переноса вещества, который благоприятствует распределению компонента по поверхности каждого элемента структуры.

Теоретическое рассмотрение процессов, протекающих при сушке, свидетельствует о том, что при быстрой сушке образуется более дисперсный активный компонент, равномерно распределенный по поверхности пор. В случае медленной сушки образуются сравнительно более грубодисперсные частицы активного вещества. Следует отметить, что это деление условно и зависит от многих факторов, определяющих состояние системы «носитель – активное вещество».

При промышленном использовании катализаторов большое значение имеет их термическая устойчивость, которая обеспечивается природой носителя. Вместе с тем пригодность катализаторов в тех или иных реакциях определяется величиной поверхности и дисперсностью *активного компонента*, которые остаются стабильными при действии термообработки, особенно при высоких температурах.



4.3. Методы приготовления катализаторов, основанные на механическом смешении компонентов

Активность и селективность катализаторов сложного состава определяются не столько свойствами индивидуальных веществ, сколько свойствами продуктов их взаимодействия – соединений стехиометрического или нестехиометрического состава, образующихся в процессе приготовления и являющихся истинными активными компонентами катализаторов. Поэтому процесс взаимодействия между исходными веществами с образованием нужных соединений очень важен, особенно в случае методов, основанных на смешении твердых исходных веществ, т. к. условия взаимодействия здесь по понятным причинам хуже, чем при получении катализаторов методом осаждения.

У всех катализаторов этого типа на одной из начальных стадий производства компоненты смешивают друг с другом. В процессе образования катализатора возможно образование твердых растворов, химических соединений, многофазных систем. Согласно современным представлениям, основанным на многочисленных исследованиях, процесс взаимодействия между твердыми частицами оксидов имеет типичный гетерогенный характер. Взаимодействие между компонентами смеси может протекать по одному из трех возможных путей:

- непосредственное взаимодействие между твердыми компонентами смеси;
- взаимодействие веществ при участии жидкой фазы;
- взаимодействие веществ при участии газовой фазы.

В соответствии с этим методы, относящиеся к рассматриваемому классу катализаторов, можно разделить на следующие большие группы:

- 1) смешение сухих компонентов;
- 2) смешение сухих или гелеобразных компонентов в присутствии жидкой фазы;
- 3) смешение компонентов, образующих в процессе приготовления газообразные продукты.

В технологии используют сухой и мокрый способы смешения.

4.3.1. Метод сухого смешения компонентов

Смешение сухих компонентов производят с одновременным увлажнением образовавшейся смеси, что необходимо для получения при последующем формовании прочных гранул. При таком способе компоненты недостаточно равномерно распределяются по объему зерна. Общая блок-схема приготовления контактных масс методом сухого смешения включает ряд последовательных операций и приведена на рис. 4.3.



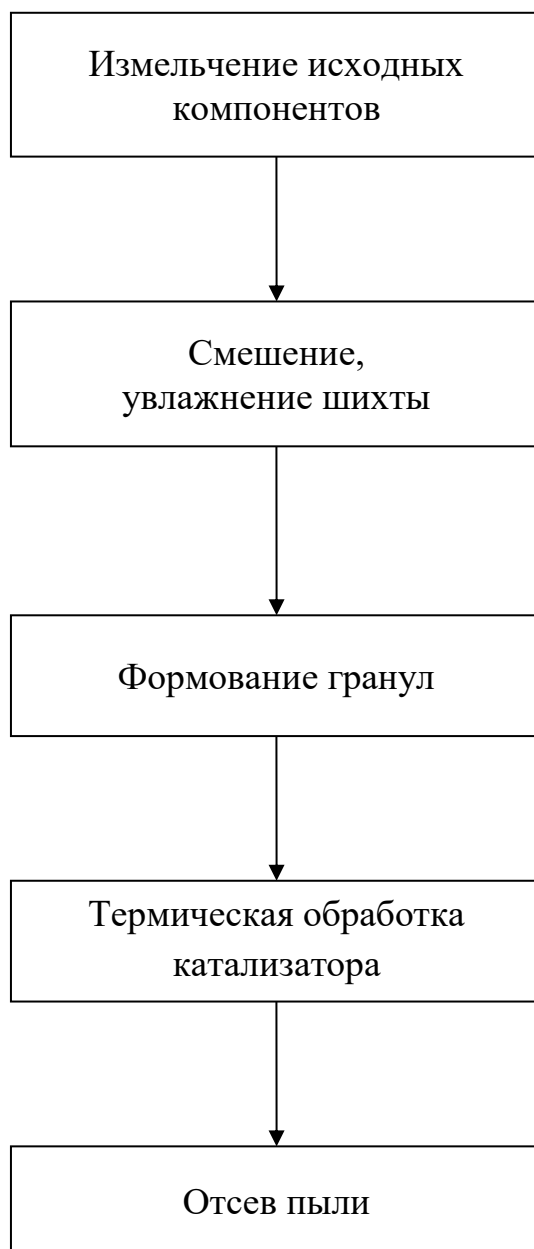


Рис. 4.3. Блок-схема получения контактных масс смешением сухих компонентов

Глубина взаимодействия между компонентами смеси оксидов зависит от многих факторов: дисперсности оксидов, их происхождения, соотношения между компонентами смеси, плотности прессования и температуры прокаливания. В первую очередь скорость реакции и глубина взаимодействия между реагентами определяются скоростью их диффузии через слой продуктов реакции. На скорость взаимодействия существенно влияет структура слоя продуктов реакций: пористый слой не оказывает серьезного сопротивления диффузии реагирующих веществ к реакционной поверхности. Плотный слой, напротив, сильно ее замедляет. В свою



очередь, структура слоя зависит от соотношения мольных объемов исходных веществ и продуктов их взаимодействия. Если продукт реакции имеет меньший объем, чем исходное вещество, то образующийся слой продукта будет пористым, в противном случае – плотным.

По сравнению с реакциями, протекающими в жидкой фазе, например при получении осажденных продуктов, взаимодействие в твердой фазе идет очень медленно и приобретает заметную скорость при температурах $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это обусловлено малой скоростью диффузии компонентов к зоне реакции. Из представлений о диффузионном механизме взаимодействия между частицами реагентов в твердой фазе следует однозначный вывод, что для увеличения скорости взаимодействия необходимо увеличить размер поверхности соприкосновения между частицами реагентов, т. е. увеличить их дисперсность. Очевидно, что взаимодействие происходит в местах соприкосновения зерен реагирующих веществ. Следовательно, чем мельче частицы, тем больше точек соприкосновения между ними и соответственно больше скорость их взаимодействия. Особенно велико влияние тонкого измельчения. При этом одновременно уменьшается толщина слоя продуктов реакции, через который происходит диффузия, что также приводит к увеличению скорости реакций.

Измельчение. Однородность контактных масс, получаемых методом смешения, и интенсификация процессов взаимодействия компонентов в значительной мере зависят от степени измельчения. Процессы измельчения условно подразделяют на дробление (крупное, среднее и мелкое) и измельчение (тонкое и сверхтонкое). Однородность возрастает со степенью измельчения (n) исходных компонентов:

$$n = \frac{D}{d}, \quad (4.11)$$

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 вычислить по формуле

$$d = \sqrt[3]{lbh}, \quad (4.12)$$

где l , b , h – максимальные длина, ширина и высота куска.

В производстве контактных масс методом смешения в большинстве случаев требуются высокие степени измельчения, которые достигаются 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.



В результате тонкого измельчения реагентов происходят значительные изменения ряда физико-химических свойств изучаемых систем:

- уменьшение размера частиц, обуславливающее увеличение доли поверхностных атомов;
- механическое нарушение кристаллической структуры поверхностных слоев, превращение их в квазиаморфное состояние с повышенным значением поверхностной энергии;
- обнажение новых поверхностей реагентов в результате скалывания продуктов реакции с поверхности частиц и образование в результате этого нескомпенсированных валентностей – свободных радикалов.

Благодаря этому возрастают растворимость, реакционная способность и другие свойства. Вместе с тем ожидаемый постоянный рост поверхности частиц (дисперсности) при увеличении времени помола не происходит: зависимости $S=f(\tau)$ или $r=f(\tau)$ проходят через максимум. Это объясняется образованием плотных агрегатов первоначально мелких частиц, внутренняя поверхность которых изолирована от окружающей среды и недоступна в процессе определения значений поверхности адсорбционными методами. В результате интенсивной механической обработки твердых тел, кроме уменьшения размера частиц, происходит изменение их кристаллической структуры, заключающееся в аморфизации поверхностного слоя частиц. Аморфизация поверхностного слоя при интенсивном истирании является общим свойством твердых тел.

Для объяснения механической активации твердых тел и их смесей использовались различные подходы. Например, полагалось, что основную роль в возникновении явлений активации играют физические процессы, происходящие при контакте трущихся частиц:

- большая часть энергии, затрачиваемой на размол, расходуется на выделение тепла и в процессе диспергирования в отдельных точках возможны отдельные локальные повышения температуры; действительно, расчеты показали, что при трении частиц в местах контактов между ними могут возникать разогревы до 700...800 °С;
- одновременно с повышением температуры в местах контактов трущихся тел происходит местное кратковременное повышение давления, достигающее $1,5 \cdot 10^2$ МН/м² (1500 бар);
- при трении твердых тел происходит их электризация вследствие нарушения компенсации собственных зарядов адсорбированными из воздуха;
- во время и после механической обработки твердых тел имеет место механо- и экзоэмиссия электронов; последняя возникает в результате нагрева, облучения хемосорбции и других процессов, она близка к термической эмиссии.



Вместе с тем сопоставление протекания процессов при механической обработке и при спекании показало, что взаимодействие между компонентами при спекании протекает значительно менее эффективно, чем при механической активации. Кроме того, сопоставление явлений, возникающих при механической активации, и результатов тепловых реакций также показало отсутствие сходства. При этом выявились следующие различия:

- а) скорость реакций, вызываемых тонким измельчением, практически не зависит от температуры;
- б) механохимические взаимодействия могут протекать по термодинамически невыгодному пути;
- в) не наблюдается соответствия между началом термического разложения и способностью к механическому разложению.

Таким образом, перечисленные физические процессы не могут достаточно убедительно объяснить механическую активацию. Скорее можно думать, что явления, наблюдаемые при интенсивной механической обработке, обусловлены следующими основными причинами:

- снятием диффузионного торможения, вследствие обнажения свежей поверхности;
- нарушением структуры поверхностного слоя реагентов, повышающим их реакционную способность;
- образованием низкомолекулярных фрагментов, обладающих высокой подвижностью и реакционной способностью.

Увеличение размера зерен оксидов, упрочнение кристаллической структуры и повышение температуры предварительного прокаливания снижают степень взаимодействия между реагентами и, следовательно, ухудшают условия образования активного компонента.

Смешение измельченных сыпучих материалов. Однородность катализатора как от партии к партии, так и в отдельных гранулах достигается интенсивным перемешиванием шихты и гомогенизацией контактных масс в процессе производства. При смешении любого числа компонентов смесь анализируют путем оценки распределения одного компонента в остальной матрице методами статистического анализа. Совершенной смесью двух компонентов считают такую, в которой любая единичная частица симметрично окружена постоянным числом зерен обоих компонентов. Однако такая модель не может быть реализована в промышленных условиях, т. к. нарушается при любом последующем перемешивании. Более целесообразно применять в качестве идеальной такую смесь, в которой имеется максимальная хаотичность в распределении частиц при среднестатистической равномерности.



Степень однородности смеси характеризуют выборочным стандартным отклонением массовой доли компонента:

$$S = \sqrt{\sum (m_i - \hat{s})^2 / (N - 1)}, \quad (4.13)$$

где m_i – массовая доля исследуемого компонента в i -й пробе; \hat{s} – выборочное среднее отклонение массовой доли компонента; N – число проб.

На стадии смешения компонентов в катализатор вводят различные технологические добавки, способствующие порообразованию (вода, глицерин, смолы), упрочнению катализатора (растворимое стекло, алюминат натрия, полиуретановый клей, цемент) и облегчению процесса формирования гранул (растворимое стекло, некоторые кислоты, вода, углерод). Смешение проводят в смесителях различных конструкций: барабанных, шнековых, лопастных, ленточных и др.

Формование гранул. Для рассматриваемой группы контактных масс принципиально возможно использовать такие способы формования, как экструзия, вмазывание пасты в отверстия перфорированной стальной пластины, прессование и гранулирование на тарельчатом грануляторе. Высокая прочность гранул достигается только в процессе прессования с введением в массу связующих добавок. При этом возможно изменение характеристик пористой структуры, поскольку высокое давление может оказать отрицательное воздействие на количество микропор.

Температурная обработка. Применяется для повышения прочности и окончательного формирования структуры гранулы катализатора. Режим прокаливания (температура, время, среда) зависит от характера исходного сырья и условий применения катализатора. Требуемая пористая структура контактных масс достигается варьированием степени измельчения исходных составляющих, методами формования, температуры прокаливания, добавок специальных порообразующих веществ. На стадии термообработки возможно образование пор соответствующего радиуса в результате выделения газов и паров при выгорании или испарении компонентов твердого тела.

При нагревании гранулы могут быть упрочнены вследствие спекания исходных частиц порошка, протекающего по механизму межкристаллической диффузии или за счет плавления эвтектической смеси.

Отсев пыли. Проводится с целью удаления мелкой фракции, присутствие которой оказывает отрицательное влияние на гидродинамические характеристики слоя катализатора и ухудшает качество готового продукта, вследствие уноса с потоком рабочего газа.

Взаимодействие между сухими порошкообразными веществами протекает очень медленно и во многих случаях достигает некоторой стационарной степени превращения; при данной температуре дальше реакция



не идет. Поэтому для получения приемлемой глубины взаимодействия необходимы высокие температуры. Это приводит к большему или меньшему спеканию реагентов и продуктов взаимодействия, что само по себе не желательно. Кроме того, это экономически нецелесообразно вследствие использования более дорогостоящей жаропрочной аппаратуры и возрастания энергетических затрат на достижение высоких температур.

4.3.2. Метод мокрого смешения компонентов

Технологически оправданным является проведение реакции между исходными веществами в присутствии жидкой фазы, растворяющей по крайней мере один из компонентов системы.



Рис. 4.4. Блок-схема получения контактных масс мокрым смешением компонентов

При мокром способе смешивают суспензию одних компонентов с растворами других. Полученный осадок отделяют 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 получать достаточно однородную контактную массу, но реализация его



в промышленных условиях представляет определенные трудности, вследствие необходимости применения большого количества перемешивающих устройств по пути перемещения суспензии. Блок-схема получения контактных масс мокрым смешением компонентов приведена на рис. 4.4.

Вместе с тем, при введении в смесь жидкой фазы, особенно обладающей способностью растворять соединения активного компонента, процесс взаимодействия значительно облегчается. Аналогичное влияние оказывает интенсивная механическая обработка (механическая активация) смеси порошков исходных компонентов.

4.3.3. Механохимический метод получения контактных масс

В последнее время привлекательным способом интенсификации взаимодействия компонентов системы является совмещение методов – одновременное использование интенсивной механической обработки и химического воздействия жидкой фазы, т. е. так называемый механохимический метод. В основу механохимических методов получения катализаторных масс положены принципы физико-химической механики, заключающиеся в использовании совместного действия физико-химических и механических факторов для регулирования и оптимизации гетерогенных технологических процессов.

При этом меняются структурно-механические свойства дисперсных материалов и твердых тел различного рода. Согласно этим принципам важными этапами являются предельное разрушение массы на начальных стадиях приготовления и использование ПАВ, предотвращающих агломерацию дисперсных частиц. Предельное разрушение дисперсной фазы достигается оптимизацией числа оборотов рабочих фрез диспергаторов и содержанием ее в суспензии. В качестве ПАВ наиболее часто используют карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), поливиниловый спирт (ПВС), этилендиамин (ЭДА), триэтаноламин (ТЭА). Блок-схема получения контактных масс механохимическим методом представлена на рис. 4.5.

Согласно схеме тонкий размол совмещается с воздействием реакционноспособной жидкой фазы и поверхностно-активных веществ. Тонкодисперсное сырье, получаемое в присутствии поверхностно-активных веществ, смешивается с помощью интенсивных механических или вибрационных воздействий, обуславливающих полную гомогенизацию системы и снятие внутренних напряжений.

Механохимическая обработка оказывает существенное влияние на величину удельной площади поверхности образцов и ее поведение при термообработке, общую пористость, прочность и реологические свойства материалов. Перечисленные эксплуатационные характеристики



особенно важны при выборе активных сорбентов и поглотителей, поскольку обеспечивают значительную величину сорбционной емкости.

Кроме того, установлено, что скорость реакций повышается, если молекулы хотя бы одного из реагирующих веществ поступают из жидкой или газовой фазы.

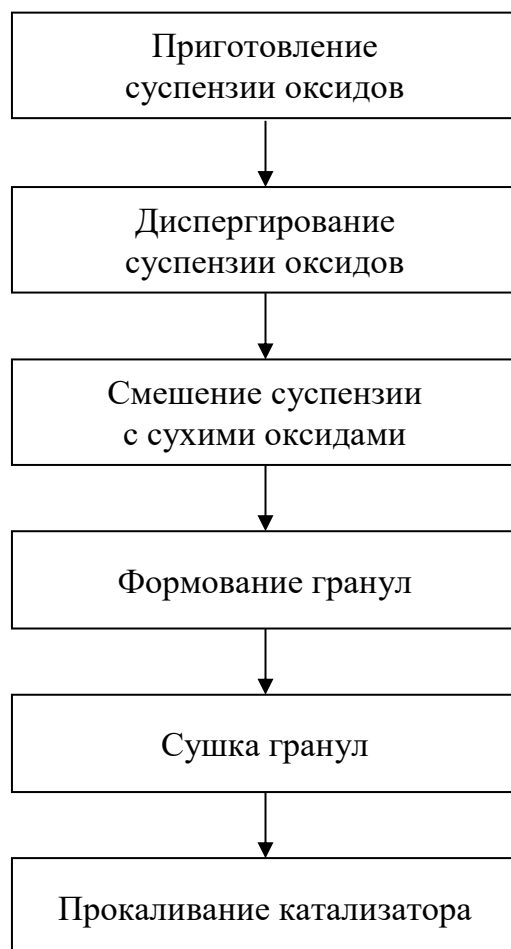


Рис. 4.5. Блок-схема механохимического метода получения оксидных катализаторов

Недостатком методов смешения являются высокие энергетические затраты на размол твердой фазы, поэтому добиваться уменьшения размера частиц менее 5 мкм нерентабельно. Использование крупных частиц (более 10 мкм) нецелесообразно, т. к. это приводит к появлению микро- и макронеоднородностей в катализаторной массе. Вследствие этого ухудшаются условия взаимодействия между компонентами, снижаются пластичность и формуемость контактных масс, а также удельная каталитическая активность. Прочность гранул получаемых катализаторов уменьшается.



4.4. Методы производства плавленных катализаторов

Из плавленных катализаторов широкое распространение получили катализаторы синтеза и окисления аммиака. В целом их меньше используют, чем осажденные, смешанные контактные массы и катализаторы на носителях.

Выпускают два типа плавленных катализаторов: оксидные и металлические. Активность катализатора в рабочем состоянии зависит от состава и структуры катализатора в окисленной форме и метода приготовления катализатора (химического состава сырья, промоторов, количества и последовательности их внесения, температуры сплавления катализаторов, скорости охлаждения и кристаллизации катализаторного плава и т. д.). Режимы проведения процесса плавления в значительной мере определяют качество получаемых катализаторов.

Технология их достаточно проста и сводится к следующим операциям: приготовление шихты нужного состава, расплавление компонентов, формование либо охлаждение расплава с дроблением массы до требуемых размеров. При необходимости оксидные плавленные контактные массы восстанавливают до образования активной фазы.

Металлические катализаторы выпускают в виде сеток, спиралей, стружки, мелких кристаллов, сфер, полученных при разбрызгивании или распылении расплава в охлаждающую жидкость. Так, платиновые катализаторы окисления аммиака применяют в виде проволоочной сетки. Металлическую проволоку получают на протяжных машинах. Обычно применяют сетки с диаметром проволоки 0,045...0,09 мм. Площадь сетки, не занятая проволокой, составляет примерно 50...60 % общей площади. При изготовлении сеток из проволоки другого диаметра число сплетений изменяют таким образом, чтобы свободная площадь сетки оставалась в указанных пределах.

Сетчатые катализаторы имеют сравнительно большую рабочую площадь поверхности, которая складывается из площади поверхности всех нитей сетки, приходящейся на массу 1 м² сетки катализатора. При диаметре проволоки 0,09 мм и числе сплетений в 1 м², равном $1024 \cdot 10^4$, исходная площадь поверхности составляет 1,8 м²/м² сетки.

Для увеличения удельной площади поверхности сплав подвергают дополнительной обработке. Платиновые сетки в условиях окисления аммиака активируются самопроизвольно, т. к. 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.



5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Окончательные свойства катализаторов формируются под действием реакционной среды. Изменения состава катализаторов в процессе реакций могут быть следующие:

- химические изменения, приводящие к фазовым превращениям активного компонента;
- изменение состава матрицы контактной массы без фазовых превращений активного компонента;
- изменение состава поверхностного слоя катализатора.

Воздействие реакционной среды может привести к изменению соотношений компонентов, входящих в состав катализатора, а также к растворению в матрице новых компонентов или частичному удалению старых. Стабильный состав катализатора определяется соотношением скоростей связывания или расходования определенного компонента катализаторов в результате взаимодействия с реагирующими веществами. В соответствии с изменением степени превращения реагирующих веществ стационарный состав катализатора, а следовательно, и его свойства могут существенно меняться вдоль слоя катализатора в реакторе. Время достижения стационарного состояния может быть при соответствующих условиях весьма значительным. Скорость установления стационарного состава катализатора в определенном интервале температур зависит от того, приближается ли система к температуре изменения активности со стороны более высокого или более низкого значения.

Одними из наиболее значимых реакций влияния окружающей среды на состав катализатора являются реакции восстановления. Активной частью большинства катализаторов являются не полностью окисленные или металлические фазы соединений, входящих в состав контактных масс. Для превращения фаз в активный компонент катализаторы восстанавливают. Восстановление в большинстве случаев является многостадийным процессом, протекающим через образование промежуточных фаз, отличающихся степенью окисления катиона. Условия восстановления выбирают таким образом, чтобы оно было прекращено при образовании необходимой фазы с промежуточной степенью окисления или металлического состояния элемента. Технологические режимы восстановления зависят от скорости и тепловых эффектов химических превращений в контактных массах, количества подвергающихся восстановлению соединений и способа производства катализатора. Восстановление катализатора проводят либо на катализаторных фабриках, где производят контактные массы, либо непосредственно в цехах и агрегатах, где они будут эксплуатироваться. В связи с этим различают внеколонный и колонный способы восстановления.



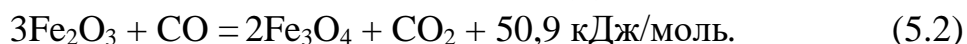
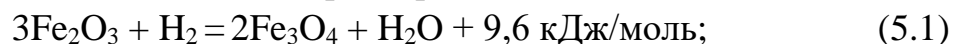
Факторами, определяющими режим восстановления, являются состав и концентрация газов-восстановителей в потоке инертного газа или сложной смеси, температурный режим процесса. Для катализаторов различного состава, используемых в производстве неорганических веществ, применяют индивидуальные режимы восстановления, наиболее оптимальные с точки зрения формирования активных фаз и экономических показателей производства. Во всех случаях контроль над режимом восстановления осуществляют по количеству образующейся воды, которую при рециркуляции восстановительного газа необходимо тщательно из него удалять.

5.1. Восстановление осажденных контактных масс

Процессы восстановления контактных масс, полученных методом осаждения, имеют свои особенности. В первую очередь это связано с дисперсностью образующихся соединений, являющихся прекурсорами для будущих активных фаз катализатора. Чтобы активность и стабильность катализаторов были максимальными, кристаллиты активной фазы должны быть предельно малы и должны быть отделены друг от друга оксидами других составляющих, которые также должны быть высокодисперсными. Это не всегда возможно, поскольку при соосаждении в различных условиях рН очередность осаждения компонентов нарушается, и такой катализатор может содержать кристаллиты отдельных фаз большого размера. Примером таких катализаторов могут служить катализаторы среднетемпературной (СТК) и низкотемпературной (НТК) конверсии монооксида углерода, синтеза метанола (СНМ-1) и др.

5.1.1. Восстановление железохромовых катализаторов среднетемпературной конверсии монооксида углерода

Перед началом эксплуатации железохромовые катализаторы восстанавливают, как правило, рабочим газом непосредственно в контактном аппарате. Процесс восстановления катализатора сопровождается выделением тепла:



Условия восстановления должны быть выбраны таким образом, чтобы Fe_2O_3 восстанавливался до Fe_3O_4 , но дальнейшего восстановления до металлического железа не происходило. Равновесие между фазами Fe_2O_3 и Fe_3O_4 определяется соотношениями $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO}:\text{CO}_2$. Наличие водяного пара в рабочем газе гарантирует, что катализатор не восстановится до железа, а кроме того, ускоряет реакцию CO с водяным паром и уменьшает соотношение CO к CO_2 ниже области возможного восстановления катализатора до металлического железа.



Процесс восстановления СТК в промышленном конвертере условно можно разделить на три этапа:

1) нагрев катализатора до 120 °С со скоростью 30...40 °С/ч при давлении, близком к атмосферному, азотом, воздухом, дымовыми газами или другим относительно сухим теплоносителем;

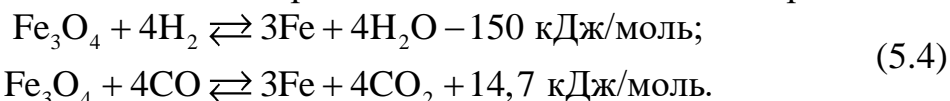
2) подъем температуры до 240...280 °С за счет тепла водяного пара или газа, содержащего пар. Давление может быть увеличено до рабочего (в случае, если сам каталитический процесс проводят при повышенном давлении);

3) восстановление катализатора рабочим газом. Со значительной скоростью процесс протекает при 300 °С и объемной скорости не менее 150...200 ч⁻¹. Не допускается увеличение температуры выше 500 °С.

Восстановление катализатора проводят в присутствии водяного пара при соотношении H₂O:CO не менее 1. В противном случае возможны образование углерода по реакции



и перевосстановление катализатора до металлического железа по реакциям:



5.1.2. Восстановление медьсодержащих катализаторов низкотемпературной конверсии монооксида углерода

Перед эксплуатацией низкотемпературный катализатор подвергают восстановлению, которое сопровождается выделением большого количества тепла (1050 кДж/кг катализатора). В связи с этим газ-восстановитель разбавляют инертным газом. В качестве восстановителя чаще всего применяют азотоводородную смесь. Для разбавления (понижения концентрации восстановителя) используют преимущественно азот с минимальным содержанием примесей. Для уменьшения расхода азота осуществляется его циркуляция. Условно, применительно к промышленным агрегатам, процесс можно разбить на четыре этапа:

1) разогрев катализатора циркулирующим азотом со скоростью 30 °С/ч до температуры в лобовом слое катализатора 200 °С, а в последнем по ходу газа – не менее 180 °С;

2) начальный период восстановления при максимальной циркуляции азота (объемная скорость – 200...250 ч⁻¹) и дозировке АВС в него в таком количестве, чтобы концентрация водорода была не более 0,3 % об. Постепенно, в течение 2...3 ч увеличивают содержание водорода в циркулирующем азоте со скоростью 0,2...0,3 % об/ч и доводят до 1,0...1,2 % об. при температуре не выше 230 °С;

3) восстановление катализатора во всем объеме при концентрации водорода в азоте 1,0...1,2 % об. и температуре до 230 °С;



4) увеличение содержания водорода до 4...5 % об. Выдержка катализатора 3...4 ч. Затем содержание водорода увеличивается до 10...20 % об. Выдержка составляет 3 ч для достижения полного восстановления катализатора.

Исследованиями установлено, что при восстановлении катализаторов НТК значительная часть меди восстанавливается до металлической, которая находится в рентгеноаморфном или в мелкодисперсном состоянии. Небольшая часть остается в частично восстановленной форме одновалентной меди.

Практически такие же режимы для восстановления катализаторов среднетемпературной и низкотемпературной конверсии СО используют на катализаторных фабриках с той лишь разницей, что для проведения процессов используют не промышленные агрегаты, а реакторы периодического действия, в которые загружают катализатор.

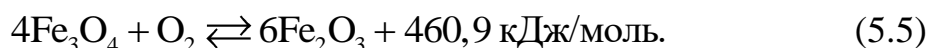
Восстановленные среднетемпературный и низкотемпературный катализаторы конверсии СО пиррофорны, поэтому перед выгрузкой из контактного аппарата после отработки срока эксплуатации они должны быть окислены. Процессы окисления СТК и НТК в промышленных реакторах имеют ряд общих стадий, но различаются технологическими режимами. Катализатор СТК окисляют в три этапа:

1) охлаждение в атмосфере парогазовой смеси или пара до температуры не более 350 °С при объемной скорости 200 ч⁻¹;

2) окисление воздухом, который дозируют в пар или азот, в количестве 2...3 %, при температуре 300...320 °С, но не более 500 °С. Постепенно подачу воздуха увеличивают. Об окончании процесса окисления свидетельствуют прекращение роста температуры и выравнивание содержания кислорода в газе до и после катализатора;

3) охлаждение катализатора до температуры окружающей среды в атмосфере воздуха.

Окисление железохромовых катализаторов сопровождается выделением большого количества тепла:



Для окисления катализатора НТК применяют схему, используемую для восстановления, и проводят окисление воздухом, дозируемым в циркулирующий азот.

Условно процесс окисления представляет собой следующую последовательность этапов:

1) охлаждение катализатора до 100...120 °С циркулирующим азотом;
2) окисление катализатора воздухом, дозируемым в циркулирующий азот в количестве 1 % об.; при этом не допускается подъем температуры



выше 230 °С. В случае повышения температуры прекращают подачу воздуха в систему;

3) завершение процесса окисления (после выравнивания температуры на входе и в слоях катализатора) путем постепенного увеличения концентрации кислорода в циркулирующем азоте до 10 % об.;

4) охлаждение катализатора воздухом до 50 °С.

Восстановленные на катализаторных фабриках катализаторы перед выгрузкой окисляют только частично с целью устранения возможности самовоспламенения во время транспортировки и перегрузки. Для этого окисляют только часть поверхности катализатора кислородом, содержащимся в техническом азоте. Последний в необходимом количестве дозируют в чистый азот. При этом окислению подвергается примерно 20 % поверхности от общего количества. Такой процесс называется пассивацией. Концентрация кислорода в газе в процессе пассивации увеличивается от 0,1 до 3,0 % об. при объемной скорости 1000 ч⁻¹. Продолжительность пассивации составляет около 20 ч. Восстановленный и запассивированный катализатор охлаждают до 30 °С чистым азотом и упаковывают в герметичные стальные барабаны, внутренняя поверхность которых окрашивается бесцветным бакелитовым лаком.

5.2. Восстановление катализаторов смешанного типа

Технология восстановления катализаторов, полученных методом смешения, мало отличается от процессов, проводимых при восстановлении осажденных контактных масс. Это обусловлено тем, что содержание в контактных массах компонентов, подвергающихся в дальнейшем восстановлению после термообработки катализатора, не важно, каким способом он был получен, находится в оптимальных пределах и соответствует требованию максимальной активности и обеспечению других эксплуатационных свойств. Разница заключается в концентрации активных центров на поверхности структурообразующих компонентов.

Например, при восстановлении смешанных катализаторов типа ГИАП-16 водородом или азотоводородной смесью (АВС) применяют такие восстановительные смеси, для которых соблюдается соотношение $p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$, являющееся функцией температуры. Зависимость условий восстановления катализатора паровой конверсии метана от температуры приведена на рис. 5.1.

По обычному графику пуска трубчатой печи катализатор нагревают в потоке сухого инертного газа, пока температура внутри труб и вторичного конвертора не превысит на 30...50 °С температуру конденсации пара. После достижения температуры 320...380 °С и давления не более 1 МПа в инертный газ добавляют водяной пар или его смесь с природным газом



или его смесь с АВС. При восстановлении смесями пара с природным газом должны применяться отношения $p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$, которые в два раза больше указанных (рис. 5.1). Восстановление продолжается до температуры 750...800 °С для наиболее полного удаления серы и хлора из катализатора (до остаточного содержания соответственно 0,005 и 0,001 %). Основная часть серы удаляется еще до 700 °С. Наличие пара в восстановительной смеси способствует удалению серы и, разбавляя водород или метан, сглаживает экзотермические эффекты. Для полного удаления серы из катализатора восстановление ПГС проводят при рабочей температуре и отношении пар : газ около 7:1 в течение 24 ч. Добавка водорода или АВС на начальной стадии восстановления может сократить продолжительность восстановления при рабочей температуре до 12 часов, однако при этом активность катализатора может снизиться. При значительном содержании гомологов в газе (более 10 % об.) восстановление одной парогазовой смесью (без добавок АВС и водорода) нежелательно, особенно если газ недостаточно хорошо очищается от примесей соединений серы.

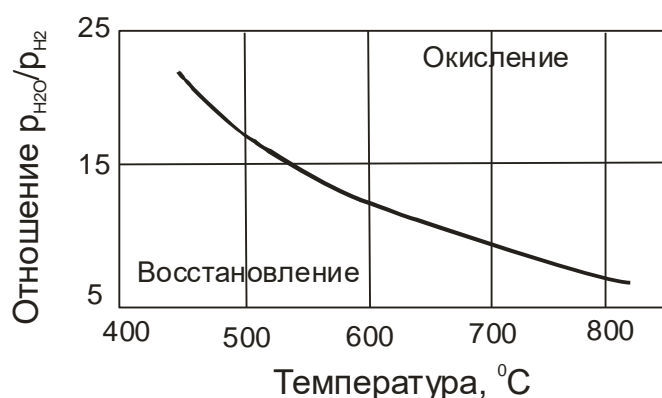


Рис. 5.1. Зависимость условий восстановления катализатора паровой конверсии метана от температуры и отношения $p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$

Катализатор во вторичном конверторе восстанавливается одновременно с катализатором первичной конверсии. Горячий газ, выходящий из трубчатой печи, используется для разогрева вторичного реактора до температуры начала реакции. Когда температура верхнего слоя во вторичном реакторе достигнет 650 °С, в ПГС может быть добавлен воздух, и тогда произойдет самовоспламенение первичной газовой смеси. Добавка воздуха должна быть такой, чтобы происходило неполное горение и отсутствовал остаточный кислород. Это необходимо для предотвращения окисления никеля. При температурах выше 200 °С оксиды никеля способны частично восстанавливаться до металла и экзотермическая реакция его с вводимым избыточным кислородом может привести к резкому повышению температуры, вплоть до 1500 °С.



Процесс восстановления катализаторов, работающих в автотермических шахтных конверторах, отличается от описанного выше. Для разогрева таких конверторов используют газовый теплоноситель, получаемый сжиганием углеводородных газов в токе воздуха. Сжигание проводится в специальной выносной камере или непосредственно в конверторе. При бескамерном разогреве теплоноситель получают в самом конверторе над слоем катализатора, используя смеситель как горелку. Разогрев катализатора перед пуском до температуры 650...750 °С проводят в окислительной среде. Таким образом, к концу разогрева большая часть катализатора находится в форме никельалюминиевой шпинели, которая затем восстанавливается рабочей смесью $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ при температуре не ниже 750 °С. Поэтому начиная с 650 °С режим разогрева постепенно переводят в восстановительный, для чего дымовые газы разбавляют не воздухом, а азотом, причем в камеру разогрева подают конвертированный газ или АВС. Концентрация водорода в восстановительной парогазовой смеси должна составлять около 30 %, а температура на входе в верхний слой катализатора – около 750 °С. При достижении на выходе из конвертора 800...850 °С получаемый газ направляют в коллектор конвертированного газа.

5.3. Восстановление нанесенных катализаторов

Процессы восстановления нанесенных катализаторов отличаются от аналогичных для осажденных и смешанных катализаторов. Как правило, каталитически активным компонентом нанесенных катализаторов является металлическая фаза, которую получают из солей или оксидов металлов, нанесенных на подложку. Содержание активного компонента в этих катализаторах составляет менее 25 % мас., а в случае использования драгоценных металлов 2...5 % мас. Катализаторы нанесенного типа восстанавливаются гораздо легче, чем катализаторы смешанного типа. При этом развитая поверхность контакта с активной фазой обеспечивается пористой структурой носителя. Процессы восстановления сопровождаются меньшим количеством образующейся воды и выделяющегося тепла. Восстановление проводят либо дозируемым количеством водорода или другого агента в инертный газ (азот), либо рабочим газом в агрегатах синтеза с соблюдением программно-регулируемого температурного режима, устанавливаемого индивидуально для различных марок катализаторов. Отличительными особенностями являются возможность использования более высоких температур восстановления и сокращение времени при одинаковой объемной скорости процесса.

Следует избегать присутствия в восстановительной смеси кислорода или большого содержания водяного пара, которые могут замедлять процесс восстановления, а в ряде случаев приводить к образованию неактивной фазы в виде различного рода шпинелей. Например, в процессе восстановления



нанесенных никелевых катализаторов конверсии углеводородов с водяным паром (катализаторы серии ГИАП) присутствие избытка водяного пара приводит к образованию неактивного алюмината никеля $\text{Ni}(\text{AlO}_2)_2$, в то время как каталитическую активность в данных реакциях проявляет металлический никель. Режим восстановления поддерживают, добавляя в газовую смесь водород или АВС. В отличие от осажденного никелевого катализатора нанесенный катализатор, используемый в реакторах первичной конверсии, восстанавливают при температуре 600...800 °С за 12...16 ч.

5.4. Восстановление плавленных контактных масс

Среди небольшой номенклатуры плавленных катализаторов, используемых в производстве неорганических веществ, особое место занимают катализаторы синтеза аммиака. Катализатор синтеза аммиака выпускают в окисленной форме (тип СА-1 или СА-2) или в предварительно восстановленном состоянии (тип СА-1В). Окисленную форму катализатора восстанавливают непосредственно в колонне синтеза в течение 7...10 сут. Такое восстановление требует точного соблюдения технологического режима во избежание возможной дезактивации катализатора парами воды, выделяющейся при восстановлении. Время восстановления можно существенно сократить, если в первый слой (20...30 % от общего количества загруженного катализатора) загрузить восстановленный катализатор СА-1В. Продолжительность пуска колонны синтеза в этом случае составляет 80...90 ч.

Если на все полки агрегата загружают только восстановленную форму, время восстановления составляет 30...40 ч, поскольку в этом случае проводят лишь снятие пассивационной пленки (довосстановление) при температуре 300...400 °С. После этого катализатор переводят в автотермический режим работы. Восстановленную форму катализатора производят на катализаторных фабриках.

Высокая активность контакта при взаимодействии с водой даже при комнатной температуре приводит к выделению водорода и самовоспламенению катализатора на воздухе. В связи с этим катализатор перед выгрузкой частично пассивируют. Пассивацию проводят кислородом воздуха, дозируемого в поток азота, который пропускают через катализатор с объемной скоростью до 1000 ч⁻¹ при температуре в зоне пассивации не выше 150 °С. Содержание кислорода в азоте, поступающем на катализатор, постепенно увеличивают от 0,01 до 5 % об., и пассивацию заканчивают продувкой катализатора воздухом.



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Перечислите возможные способы увеличения скорости гетерогенной химической реакции.
2. Какие вещества называются катализаторами?
3. В чем заключается природа действия катализаторов?
4. Может ли катализатор сместить равновесие химической реакции?
5. Назовите стадии каталитического действия гетерогенного катализа.
6. Назовите основные отличия хемосорбции от физической адсорбции.
7. Перечислите основные технологические характеристики твердых катализаторов и дайте их определения.
8. Какая кинетическая модель гетерогенных процессов подходит для описания каталитической реакции на твердом пористом катализаторе?
9. Каковы условия перехода каталитического процесса во внешнюю диффузионную область?
10. Какие отрицательные последствия может вызвать протекание каталитической реакции на твердом катализаторе во внешне диффузионной области?
11. Что такое коэффициент эффективности использования поверхности катализатора?
12. В чем заключается суть прогнозирования каталитической активности веществ на основе метода Бренстеда–Поляни.
13. Назовите основные требования, предъявляемые к катализаторам.
14. Что такое отравление катализаторов?
15. Раскройте влияние промоторов на свойства катализаторов.
16. Перечислите типы современных носителей катализаторов и требования, предъявляемые к ним.
17. Какие факторы влияют на пористую структуру катализатора?
18. Какие способы компактирования контактных масс вам известны?
19. Перечислите основные способы производства катализаторов.
20. Какие стадии включает метод получения контактных масс осаждением?
21. В чем отличие получения контактных масс методом влажного и сухого смешения?
22. Назовите недостатки и преимущества катализаторов, полученных методом плавления.
23. Какие стадии метода осаждения позволяют регулировать пористую структуру катализаторов?



24. Назовите стадии процесса приготовления катализаторов методом нанесения.

25. Какие методы пропитки носителя растворами, содержащими соединения катализатора, вам известны?

26. Какие характеристики катализатора оказывают влияние на гидравлическое сопротивление слоя катализатора?

27. Что такое удельная активность катализатора?



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Контактные массы для осуществления технологических процессов в производствах неорганических веществ получают всеми описанными методами. При этом следует иметь в виду, что метод приготовления контактных масс выбирается, исходя из условий эксплуатации катализаторов в технологическом процессе с возможно большим сроком пробега, стоимости сырья и рентабельности производства. Главная задача, которая стоит перед технологами при синтезе контактных масс, – формирование фазового и химического состава катализатора, создание каталитически активной фазы и равномерное ее распределение по матрице катализатора. Это особенно важно при приготовлении многокомпонентных контактов, используемых в технологии неорганических веществ. Вторая задача – создание оптимальной пористой структуры катализаторов, эксплуатируемых при различных температурных режимах и гидродинамических условиях газовых потоков. Обе эти задачи позволяют решить выбор оптимального способа приготовления контактных масс. При этом для проведения однотипных каталитических процессов могут быть использованы катализаторы различного состава и приготовленные различными методами.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая химическая технология : учебное пособие / под ред. А.Г. Амелина. – Екатеринбург : АТП, 2015. – 400 с.
2. Катализ в азотной промышленности / В.И. Атрощенко и др. ; под ред. В.М. Власенко. – Киев : Наукова думка, 1983. – 197 с.
3. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Часть I. Структурные факторы в катализе / А.А. Баландин. – Москва : Изд-во МГУ, 1963. – 104 с.
4. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. Часть II. Энергетические факторы в катализе / А.А. Баландин. – Москва : Изд-во МГУ, 1964. – 244 с.
5. Баландин А.А. Современное состояние теории гетерогенного катализа / А.А. Баландин. – Москва : Наука, 1968. – 202 с.
6. Бесков В.С. Общая химическая технология / В.С. Бесков. – Москва : Академкнига, 2005. – 446 с.
7. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ / Г.К. Боресков. – Москва : Наука, 1986. – 304 с.
8. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Москва : Мир, 1970. – 407 с.
9. Дзисько В.А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова. – Новосибирск : Наука, 1978. – 484 с.
10. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов / В.А. Дзисько. – Новосибирск : Наука, 1983. – 263 с.
11. Ермоленко Н.Ф. Регулирование пористой структуры оксидных сорбентов и катализаторов / Н.Ф. Ермоленко, М.Д. Эфрос. – Минск : Наука и техника, 1971. – 285 с.
12. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С.Л. Киперман. – Москва : Химия, 1979. – 349 с.
13. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов. – Санкт-Петербург : Академкнига, 2004. – 679 с.
14. Процессы и аппараты химической технологии. В 5 томах. Том 1. Основы теории процессов химической технологии / под ред. А.М. Кутепова. – Москва : Логос, 2000. – 480 с.
15. Катализ в промышленности. В 2 томах. Том 1 / под ред. Б. Лича ; пер. с англ. – Москва : Мир, 1986. – 324 с.
16. Катализ в промышленности. В 2 томах. Том 2 / под ред. Б. Лича ; пер. с англ. – Москва : Мир, 1986. – 291 с.
17. Технология катализаторов / под ред. И.П. Мухленова. – Ленинград : Химия, 1989. – 324 с.



18. Общая химическая технология. В 2 томах. Том 2. Важнейшие химические производства / под ред. И.П. Мухленова. – 5-е изд., стер. – Москва : Альянс, 2009. – 262 с.
19. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / И.Е. Неймарк. – Киев : Наукова думка, 1982. – 216 с.
20. Рогинский С.З. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории / С.З. Рогинский. – Москва : Наука, 1979. – 416 с.
21. Сеттерфилд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе / Ч.Н. Сеттерфилд ; пер. А.Р. Брун-Цехового. – Москва : Химия, 1976. – 240 с.
22. Сеттерфилд Ч.Н. Практический курс гетерогенного катализа / Ч.Н. Сеттерфилд ; пер. с англ. – Москва : Мир, 1984. – 520 с.
23. Темкин О.Н. Химия и технология металлокомплексного катализа. Катализаторы и механизмы реакций : учебное пособие / О.Н. Темкин. – Москва : Изд-во МИТХТ, 1980. – 172 с.



СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ПУТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	6
1.1. Общий механизм каталитического действия	8
1.2. Стадии каталитического действия гетерогенного катализа	9
1.3. Виды адсорбции	10
1.4. Особенности макрокинетики гетерогенных каталитических реакций	15
1.5. Законы массопереноса	15
2. ОБЛАСТИ ПРОТЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА	18
2.1. Внешнедиффузионное торможение	19
2.2. Закономерности протекания процессов в области внутренней диффузии	21
2.3. Проведение процесса в кинетической области	22
2.4. Влияние пористой структуры на протекание каталитического процесса	23
3. ТЕОРИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ	25
3.1. Адсорбционная теория катализа	25
3.2. Теория объемных промежуточных соединений	26
3.3. Теория поверхностных промежуточных соединений	27
3.4. Мультиплетная теория катализа	28
3.5. Теория активных ансамблей	33
3.6. Электронный механизм хемосорбции и катализа на полупроводниках	35
3.7. Теория пересыщения С.З. Рогинского	36
3.8. Химическая теория Г.К. Борескова	38
3.9. Соотношение Бренстеда–Поляни и его применение для предвидения каталитического действия	40
4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТАКТНЫХ МАСС	43
4.1. Методы синтеза катализаторов, основанные на осаждении	44
4.2. Методы приготовления катализаторов, основанные на пропитке носителя	51
4.3. Методы приготовления катализаторов, основанные на механическом смешении компонентов	55
4.3.1. Метод сухого смешения компонентов	55
4.3.2. Метод мокрого смешения компонентов	61
4.3.3. Механохимический метод получения контактных масс	62
4.4. Методы производства плавящихся катализаторов	64



5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ	65
5.1. Восстановление осажденных контактных масс	66
5.1.1. Восстановление железохромовых катализаторов среднетемпературной конверсии монооксида углерода	66
5.1.2. Восстановление медьсодержащих катализаторов низкотемпературной конверсии монооксида углерода	67
5.2. Восстановление катализаторов смешанного типа	69
5.3. Восстановление нанесенных катализаторов	71
5.4. Восстановление плавленных контактных масс	72
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	73
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	75
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	76



Учебное издание

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ЧАСТЬ 3. Технология катализаторов. Методы приготовления катализаторов

Учебное пособие

Составители

ГОРЛУШКО Дмитрий Александрович
ШВАЛЁВ Юрий Борисович

Корректурa Е.Л. Тен

Компьютерная верстка К.С. Чечельницкая

Дизайн обложки А.И. Сидоренко

Подписано к печати 26.10.2021. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать CANON. Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 4,21.

Заказ 206-21. Тираж 100 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

