

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Невинномысский технологический институт (филиал)

—

## ***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***

по выполнению практических занятий  
по дисциплине «Основы гетерогенного катализа и производство  
катализаторов»  
для студентов очной формы обучения  
направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология  
Направленность (профиль) Технология неорганических веществ

Ставрополь 2022

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Основы гетерогенного катализа и производство катализаторов». Указания предназначены для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология. Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

*Составители*

*Е.В. Вернигорова, ст. преподаватель*

*Отв. редактор*

*А.И. Свидченко, канд. техн. наук, доцент.*

## Содержание

Практическое занятие 1. Основные понятия гетерогенного катализа и механизм его протекания	4
Практическое занятие 2. Теории гетерогенного катализа	7
Практическое занятие 3. Классификация катализаторов	9
Практическое занятие 4. Основные виды носителей гетерогенных каталитических систем	13
Практическое занятие 5. Взаимодействие катализаторов с реакционной средой. Отравление катализатора	17
Практическое занятие 6. Общие сведения о цеолитах. Природа каталитической активности цеолитов	20
Практическое занятие 7. Методы исследования катализаторов и контроль качества	24
Практическое занятие 8. Основные каталитические процессы и катализаторы, применяемые в них. Каталитический риформинг	32
Практическое занятие 9. Методы исследования технологических характеристик катализаторов.	35
Список литературы	44

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1. Основные понятия гетерогенного катализа и механизм его протекания

**Цель:** Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

**Формируемые компетенции:** ОПК-1

**Актуальность темы:** Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Катализом называется увеличение скорости химических реакций или возбуждение их в присутствии катализаторов, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но восстанавливают свой химический состав по окончании каталитического превращения.

Катализаторами являются вещества, которые участвуют в элементарных физических и химических стадиях химической реакции, но после завершения химического процесса выделяются в неизменном химическом виде в реакционную смесь.

По принципу фазового состояния реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на две основные группы: гомогенные и гетерогенные.

При гетерогенном катализе катализатор и реагенты или продукты реакции находятся в разных фазах; обычно применяют твердые катализаторы.

Переходным от гомогенного к гетерогенному является микрогетерогенный, в том числе ферментативный катализ, при котором катализатор находится в коллоидном состоянии.

В простых одномаршрутных реакциях действие катализатора не смещает равновесие, а лишь ускоряет достижение его при данной температуре.

Если термодинамически возможны различные параллельные реакции основного исходного вещества, то применение катализатора, ускоряющего одну из возможных реакций, позволяет подавлять остальные и получать такой продукт, который при некаталитической реакции не получается. В ряде процессов применение катализаторов разного действия позволяет получать со значительным выходом различные продукты.

Гетерогенный катализ широко применяется в промышленности, благодаря наиболее простым методам отделения катализаторов от реакционной смеси, возможностью регулировать скорость процесса изменением состава и структуры активных центров и другими свойствами. Подавляющее большинство известных промышленных гетерогенных каталитических процессов основано на реакциях между газообразными веществами с участием твердых катализаторов, хотя известны и другие сочетания по фазовому состоянию между реагирующими веществами и катализатором.

Выделяют несколько систем гетерогенного катализа. Все каталитические реакции, происходящие при гомогенном и гетерогенном катализе, делят по типу взаимодействия катализатора с реагирующими веществами на два основных класса: окислительно-восстановительное (гомолитическое) и кислотно-основное (гетеролитическое) взаимодействия.

#### Механизм катализа

Общий механизм электронного окислительно-восстановительного катализа заключается в обмене электронами между катализатором и реагентами, который облегчает электронные переходы в реагирующих молекулах.

Механизм обычного ионного, кислотно-основного катализа заключается в обмене протонами или ионами (анионами и катионами) между катализатором и реагирующими молекулами.

Образующиеся промежуточные активированные комплексы неустойчивы и распадаются или реагируют с другой молекулой. В обоих случаях катализатор регенерируется

### ЗАДАНИЯ

1. Поясните на примере сущность процесса гетерогенного катализа.
2. Дайте примеры различных механизмов протекания гетерогенного катализа.
3. Объясните процессы окисления этилена на серебряном и на палладиевом катализаторе. Их различие.
4. Приведите примеры различных систем гетерогенного катализа.
5. Напишите механизмы окислительно-восстановительное (гомолитическое) и кислотнo-основное (гетеролитическое) взаимодействия катализатора.
6. Приведите примеры типичных катализаторов для окислительно-восстановительных реакций и кислотнo-основных реакций.

### ВОПРОСЫ

1. Дайте определение процесса катализа.
2. Какие вещества являются катализаторами?
3. По какому принципу делятся каталитические процессы на гомогенные и гетерогенные?
4. В каких фазах находятся катализатор и реагенты или продукты реакции гетерогенном катализе?
5. Как действует катализатор на одномаршрутные реакции?
6. Как классифицируются каталитические реакции по типу взаимодействия катализатора с реагирующими веществами?
7. Чем отличаются известные системы гетерогенного катализа?
8. Благодаря чему гетерогенный катализ наиболее широко применяется в промышленности?

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. Теории гетерогенного катализа

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ОПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для практики катализ - это, прежде всего технология, связанная такими областями науки, как органическая химия, химия поверхности, химическая кинетика, термодинамика, физика твердого тела и физическая металлургия. Единой теории катализа не существует. Для объяснения механизма каталитических реакций в разное время учеными разрабатывались следующие теории катализа:

Геометрическая – теория Тейлора. Эта теория вводит понятие активных центров в твердых телах.

Мультиплетная теория катализа Баландина, определяет, что в твердом катализаторе существуют сочетание атомов в форме дуплетов, триплетов, квартетов, мультиплетов, в которых расстояние между атомами совпадает с длиной связи в молекулах углеводородов.

Электронная теория Волькенштейна. Исходит из представления процесса катализа, который обуславливается электронным взаимодействием, связанным с переносом заряда из валентной зоны в зону проводимости.

Химическая теория рассматривает катализатор как химическое соединение с характерными свойствами, которые обуславливают химические связи с реагентами, в результате чего формируется переходный комплекс. После распада комплекса с высвобождением продукта катализатор возвращается в исходное положение.

Кроме перечисленных теорий существуют – теория катализа ансамблями, теория кристаллического поля, радикальная теория.

Эти теории определяли качественную структуру, природу и состав активных центров, формулировали в определенной мере произвольный механизм каталитических процессов и не затрагивали теоретические основы приготовления твердых катализаторов оптимального состава, структуры и активности.

Теория катализа полиэдрами И.М. Колесникова, которая включила в свой состав ранее сформулированные теории катализа и создала новые подходы к решению проблем по определению структуры, состава и состояния активных центров и методов синтеза катализаторов с известной структурой активных центров, оптимального состава, с максимальной активностью и селективностью.

## ВОПРОСЫ

1. В чем соответствие между геометрической конфигурацией атомов активных центров катализаторов и реагирующих молекул по теории Тейлора?

2. Определить принцип энергетического соответствия по теории Баландина.

3. В чем сущность электронной теории Волькенштейна?

4. В чем преимущества теории полиэдрами перед ранее существующими?



### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3. Классификация катализаторов.

Основные технологические характеристики гетерогенных катализаторов

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ОПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На основе классификации катализаторов по разным признакам более обоснованно подбираются условия их синтеза, формулируются механизмы действия катализаторов на молекулы реагентов и последовательность протекания элементарных стадий каталитических процессов. Классификация также важна при создании новых типов катализаторов и подборе катализаторов к химическим процессам и химическим процессам к катализаторам.

Классификацию катализаторов можно осуществлять при выделении основных признаков самих катализаторов и каталитических процессов.

При создании нового твердого катализатора или усовершенствовании находящегося в эксплуатации катализатора необходимо учитывать следующие основные параметры для катализаторов:

- физико-механические;
- химические;
- эксплуатационно-экономические.

К физико-механическим свойствам или параметрам катализатора можно отнести пористость, насыпную плотность, истинную плотность, удельную поверхность, средний объем пор и распределение пор по радиусам, фракционный состав, размер частиц, аморфность или кристалличность, форму частиц, теплоемкость, термостойкость или водо-паротермостойкость, способность к отравлению и регенерации.

К химическим параметрам катализаторов можно отнести химический состав, содержание примесей, способность к активированию (промотированию, модифицированию) и отравлению ядами, образованию - сплавов, модификаций и фаз, прививке активаторов к поверхности твердых катализаторов.

Эксплуатационно-экономическими показателями или свойствами катализаторов являются активность и селективность, легкая регенерируемость от различных отложений и включений (кокса, оксидов, обратимых ядов), возможность создания простых способов синтеза катализатора в промышленном масштабе, повышенная теплоемкость, насыпная плотность, малая чувствительность к ядам, длительное время работы в реакторе без регенерации, легкость перевозок и хранения, легкость отделения от реакционной смеси, доступность сырья для производства катализатора и экологическая без-вредность.

Твердые катализаторы - это высокопористые вещества с развитой внутренней поверхностью, характеризующиеся определенной пористой и кристаллической структурой, активностью, селективностью и рядом других технологических характеристик.

Рассмотрим некоторые характеристики твердых катализаторов.

Для количественной оценки активности в промышленных условиях определяют: общее превращение исходного сырья; выход целевого продукта; скорость превращения определенного количества сырья в единицу времени; на единицу массы катализатора; на единичный объем катализатора; на единицу площади поверхности катализатора.

Удельная активность выражается количеством продукта получаемого за единицу времени с единицы объема или веса катализатора.

$$A = G_{\text{пр}} / (V_{\text{кат}} \cdot t)$$

или

$$A_{\text{уд}} = G_{\text{пр}} / (G_{\text{кат}}).$$

Насыпная плотность есть отношение массы катализатора к его насыпному объему  $V$ .

$$\rho_{н.п.} = m / V ;$$

где  $m$  — масса катализатора;  $V$  — объем пробы, который равен объему материала катализатора.

общий объем будет равен сумме:

$$V = V_k + V_n + V_3,$$

$V_k, V_n$  ; — объем катализатора и пор катализатора;

$V_3$  — свободный объем между частицами (зернами) катализатора;

Косвенно это показатель пористой структуры.

Кажущаяся плотность определяется как отношение массы катализатора к сумме объемов катализатора  $V_k$  и пор  $V_n$

$$\rho_{к.п.} = m / (V_k + V_n);$$

Истинную плотность катализатора определяют как отношение массы катализатора к объему плотного слоя, без учета объема пор и пустот между частицами, то есть:

$$\rho_{и.п.} = m / V_k ;$$

Удельный объем пор — это отношение суммарного объема катализатора к его массе.

$$V_{уд.} = 1/\rho_{каж.} - 1/\rho_{ист.}$$

### ЗАДАНИЯ

1. Рассчитать активность твердых катализаторов в зависимости от общего превращения сырья. (1).
2. Найти насыпную, кажущуюся и истинную плотности катализатора.
3. Пользуясь данными задания 2, найти удельный объем пор и заполнить таблицу. 1

Таблица 1

№№ п/п	Наименование катализатора	Кажущаяся плотность, ркаж. г/см <sup>3</sup>	Истинная плотность, рист г/см <sup>3</sup>	Удельный объем пор, Вуд.
1	Кристаллический цеолит	1,5 г/см <sup>3</sup>	2,4	
2	Гранулированный кокс	2,5	2,7	

4. Дать примеры селективных катализаторов для получения различных продуктов из одного вида сырья. Например: исходное сырье:  $mCO + nH_2$ .

#### ВОПРОСЫ

1. Что такое активность и селективность катализаторов?
2. Какие основные факторы влияют на активность и селективность катализаторов?
3. Что понимают под прочностью и износостойчивостью катализатора?
4. Какие бывают виды отравления катализаторов?
5. Чему способствует теплопроводность зерен катализатора?
6. Чем определяется срок службы и стоимость катализатора?
7. Чем определяется влагоемкость образцов катализатора?
8. Где учитывается температура зажигания катализатора?
9. Какую плотность определяют для твердых катализаторов?
10. Чем определяется способность к регенерации катализатора?

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 4. Основные виды носителей гетерогенных каталитических систем

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ОПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы могут быть изготовлены как на носителях с малой удельной площадью поверхности (диатомит, пемза, асбест), так и с высоко-развитой поверхностью ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , силикагель, глины, алюмосиликаты).

Рассмотрим некоторые наиболее часто используемые в промышленности носители.

Пемза. Природный материал, пористая разновидность вулканического стекла. Представляет собой смесь силикатов натрия, калия, кальция, алюминия, магния, железа.

Перед использованием из пемзы кислотами удаляют примеси железа и алюминия, является непрочным, легким носителем.

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

Диатомит (кизельгур, инфузорная земля) — горная порода, состоящая преимущественно из панцирей диатомовых водорослей, что обеспечивает носителю большую пористость и легкость.

Диатомит механически не прочен, используется в виде крупных зерен.

Металлокерамика — спрессованные микросферические шарики металла с высокой теплопроводностью. Регулируемая пористая структура зависит от размера исходных микрошариков и давления прессования. Металлокерамика может быть использована для катализаторов кипящего слоя.

Активный уголь (АУ). Применение АУ в различных отраслях промышленности в качестве сорбентов, катализаторов, носителей обусловлено их высокой пористостью (около 60—70 %), значительной электрической проводимостью и химической природой поверхности.

Активные угли, выпускаемые промышленностью, в зависимости от областей их применения делят на три основные группы:

1) осветляющие; 2) рекуперационные; 3) угли газового типа.

Наибольшее применение в качестве катализаторов и носителей нашли угли третьей группы.

Силикагель — аморфный оксид кремния, характеризуется высокой устойчивостью структуры, возможностью в широких пределах регулировать пористую структуру, негорючестью. Наибольшее применение как носители получили: силикагель и высокодисперсные порошки — аэросилы или белая сажа.

Оксиды алюминия.

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  — корунд, наиболее устойчивая форма оксида алюминия, содержащая примерно 99 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и небольшое количество примесей оксидов титана и кремния.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают обжигом гидроксида алюминия при температурах до 1200 °С. При нагревании вплоть до температуры плавления (свыше 2000 °С) он не подвергается никаким превращениям.

Корунд — механически прочный теплопроводный носитель, стоек к воздействию кислот и щелочей.

По прочности  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  уступает корунду, но является более пористым материалом. Активный оксид алюминия ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) нашел широкое применение в таких процессах нефтепереработки, как риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг, где используют катализаторы, содержащие до 80—99 %  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Его получают прокаливанием гидроксида алюминия в тригидратной или в моногидратной форме.

Основные требования, которые надо учитывать при подборе носителя:

1. необходимые механические свойства: прочность на раздавливание, истирание, твердость.
2. стабильность в условиях реакции и регенерации - термостойкость, коррозионная устойчивость
3. пористость носителя – определяется средним радиусом пор, распределение объема пор по радиусу.

Пористая структура связана с природой вещества, образующего носитель, и часто находится в обратной зависимости от величины прочности.

Преимущества синтетических носителей:

1. постоянный химический состав;
2. возможность регулирования пористой структуры, что позволяет ее ликвидировать и получать высокоактивный катализатор.
3. возможность получения катализатор в виде гранул заданной формы.

## ЗАДАНИЯ

1. Рассмотреть способы производства силикагеля, какой из них наиболее перспективен?
2. Дать сравнительную характеристику различным модификациям оксида алюминия?
3. Начертить график зависимости влияния температуры прогрева оксида алюминия на активность полученных модификаций.

## ВОПРОСЫ

1. По каким признакам делятся носители?
2. Какова роль носителей гетерогенных катализаторов?
3. Какие носители наиболее часто применяются в каталитических процессах?
4. Какие носители относятся к природным материалам?

5. Какие носители относятся к синтетическим материалам, в чем их преимущество?

6. В чем причины использования носителей для получения катализаторов?

7. Какие преимущества синтетических носителей?



## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. Взаимодействие катализаторов с реакционной средой. Отравление катализатора

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ОПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

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

- 1) химические изменения, приводящие к фазовым превращениям активного компонента;
- 2) изменения объемного состава без фазовых превращений;
- 3) изменения состава поверхностного слоя катализатора.

Воздействие реакционной среды может привести к изменению соотношения компонентов, входящих в состав катализатора, а также к растворению новых компонентов или частичному удалению старых.

Отравление катализатора — это частичная или полная потеря активности под действием небольшого количества веществ, называемых контактными ядами или ингибиторами. Яды полностью снижают активность катализатора. При отравлении контактных масс различают истинное отравление (необратимое, обратимое, кумулятивное и благоприятствующее) и дезактивация в результате блокировки и спекания.

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

Отравление может быть обратимым, необратимым, кумулятивным.

Кумулятивное (накапливающееся) отравление выражается в прогрессирующей дезактивации катализаторов под действием малых количеств ядов, содержащихся в реагентах. Благоприятствующее отравление катализаторов происходит, когда вводимые в катализатор яды частично подтравливают отдельные активные центры катализаторов. Этим обеспечивается то, что молекулы яда тормозят образование конечного продукта реакции или снижают образование промежуточных продуктов реакции.

Дезактивация в результате блокировки и спекания.

Активность катализатора может уменьшаться вследствие изменения структурных характеристик, а также при механическом экранировании поверхности катализатора пылью или твердыми веществами, образующимися при катализе (блокировка).

#### ЗАДАНИЯ

1. Провести анализ воздействия реакционной среды на изменение соотношения компонентов, входящих в состав катализатора.
2. Привести примеры благоприятствующего отравления катализаторов.
3. Начертить графики зависимости активности катализатора от степени отравления катализатора.
4. Укажите основные причины физической и химической дезактивации катализатора.

#### ВОПРОСЫ

1. В каких процессах больше всего проявляются процессы зауглероживания катализатора?
2. Какие изменения состава катализаторов могут быть в каталитическом процессе реакции?
3. Как влияет энергия активации катализатора при его химическом отравлении?
4. В чем заключается процесс отравления катализатора?

5. Какое бывает отравление катализаторов?
6. Как происходит обратимое, необратимое и кумулятивное (накапливающееся) отравление?
7. Что дает применение благоприятствующего отравления в каталитических процессах?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6. Общие сведения о цеолитах. Природа каталитической активности цеолитов

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ОПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Состав, структура и свойства цеолитов

Цеолиты применяются в разных отраслях промышленности. Они используются в качестве осушителей углеводородных газов, для выделения n-парафиновых углеводородов из парафинистых нефтяных фракций, в медицинских целях, в хроматографии, в качестве активных наполнителей при производстве промышленных катализаторов крекинга, изомеризации n-парафинов, гидрокрекинга и десульфирования.

При подборе цеолитов для каждого из направлений его применения учитывают их химический состав, текстуру, природу катионов в решетке цеолитов. Химический состав цеолитов определяется его модулем, т. Е. соотношением оксидов  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Текстура связана с модулем цеолита, а также его типом - NaA, NaX, CaX, CaY, морденит, сверхвысококремнеземные цеолиты. В составе цеолитов, как правило, присутствуют ионы одно-, двух- и трехвалентных металлов, цеолиты также могут производиться в H-форме.

Структура и классификация цеолитов

Цеолиты представляют собою каркасные кристаллические алюмосиликаты. Их химический состав может быть представлен общей формулой, отражающей состав элементарной ячейки, в таком виде:

$M_{x/n} [(Al_2O_3)_x (SiO_2)_y] \cdot nH_2O$ ,

где Me — катионы с валентностью n; m — число молекул воды; y/x — мольное отношение оксида кремния к оксиду алюминия в цеолите. В квадратные скобки заключен состав элементарной ячейки, которую и в цеолите называют содалитовой ячейкой.

Идеализированная проекция элемента содалитовой ячейки, в которой на пересечении линий в узлах располагаются  $[AlO_4]^{5-}$  и  $[SiO_4]^{4-}$  тетраэдры, середина линий определяет общий кислород у тетраэдров, римские цифры указывают местоположение ионов  $Me^+$ .

В содалитовой ячейке выделены квадратные и гексагональные каналы, квадратные каналы имеют диаметр 0,4-0,5 нм, а гексагональные — 0,6-0,9 нм. Цеолиты являются тонкопористыми твердыми телами, в которых основную долю объема решетки занимают ионы  $O^{2-}$  (порядка 90%), остальное пространство занимают ионы  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Na^+$  и другие. Эти полости выстланы электромагнитным полем, которое формируют ионы  $O^{2-}$ , и малая часть — ионами  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$ . В центре ячейки имеется полость большего диаметра — порядка 0,9-1,5 нм. Цеолиты, имея каналы различного диаметра, могут проявлять ситовое разделение углеводов.

Это свойство цеолитов и используют в промышленности для осушки газов, для выделения n-парафиновых углеводов и других процессов.

В цеолитах тетраэдры  $[AlO_4]$  и  $[SiO_4]$  связаны друг с другом вершинами и ориентированы наружу гранью и ребрами. Такие тетраэдры и решетка называются «островными» или изолированными. Цеолиты при такой ориентации тетраэдров являются высокоактивными адсорбентами и катализаторами. В элементе содалитовой ячейки расположение катионов  $Me^{n+}$  внутри и вне гексагональных и квадратных сечений обозначено индексами I и I', II и II'. Эти ионы могут подвергаться замене из водных растворов на другие Аны.

Свойства цеолитов зависят от соотношения  $[AlO_4]$ - и  $[SiO_4]$ -тетраэдров в гексагональных и квадратных сечениях. В гексагональных

сечениях число  $[AlO_4]$ -тетраэдров может меняться от 1 до 5, а в квадратных -от 1 до 3.

Таким образом, в содалитовой ячейке имеются гексагональные, квадратные и и-полости и в этих полостях развиваются различные по силе электростатические поля. Внутри пор цеолита превращение молекул будет более полным, чем на внешних центрах и в и-полости.

#### Классификация цеолитов

Цеолиты классифицируют по размеру пор в содалитовой ячейке, модулю  $M$  - соотношению оксидов  $SiO_2 : Al_2O_3$ , типу катионов, входящих в каналы содалитовой ячейки. По размеру пор цеолиты подразделяют на типы А, Х, Y, Z и т. Д. Буквой А обозначают цеолиты с преобладающим размером пор 0,5 нм и модулем  $M$   $SiO_2:Al_2O_3 = 2$ , Х - с размером пор 1,0 нм и  $M = 2-3$ , Y - с размером пор 1,0-1,3 нм и  $M = 4-5,5$  и т.д.

Цеолиты с модулем до 5 называют низкокремнеземными, с  $M = 5,6 - 10$  - высококремнеземными, с  $M > 10$  - ультравысококкремнеземными. Цеолиты с модулем  $M = 4$  называют «шабазитами», с  $M = 6$  - эрионитом, с  $M = 10$  - морденитом. 20

Перед индексами структуры цеолита ставится индекс иона металла, который входит в содалитовую ячейку. Тогда полное обозначение цеолита представляется в таком виде: NaA, NaX, NaY, CaA, CaX, CaY и т. Д.

#### Активность цеолитов при изменении модуля

Цеолиты можно синтезировать вначале с небольшой величиной модуля, в пределах 0,5-1,0, а затем величину модуля можно менять, проводя процесс деалюминирования цеолита в водном растворе этилендиамицина тетрауксусной кислоты. Это соединение извлекает из решетки  $[AlO_4]$  – тетраэдры, которые замещаются  $[SiO_4]$  – тетраэдрами. Модуль цеолита при деалюминировании возрастает. При изменении величины модуля  $M$  будет меняться активность цеолита и селективность в химических реакциях превращения органических соединений.

## ЗАДАНИЯ

1. Дайте развернутую характеристику цеолитам.
2. Начертить график зависимости активности цеолита от изменения его модуля.
3. Сравнить каталитические свойства следующих цеолитов: шабазита, эрионита и морденита, и составить таблицу.

## ВОПРОСЫ

1. Что такое цеолит?
2. По какому принципу классифицируются цеолиты?
3. Как отличаются отечественная и зарубежная классификации цеолитов?
4. Чем характеризуется кристаллическая структура цеолита?
5. Как изменяется активность цеолитов при изменении его модуля?
6. Какие существуют методы производства цеолитов?
7. Что такое содалитовая ячейка цеолита?
8. Записать общую формулу состава элементарной ячейки цеолита.
9. От чего зависят свойства цеолитов?

## Практическое занятие 7. Методы исследования катализаторов и контроль качества

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ОПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследование катализаторов должно носить комплексный характер, обеспечивающий выявление их основных потребительских характеристик.

К ним относятся: активность, механическая прочность и стабильность в работе.

Результирующей и главной характеристикой является активность, показателем которой в зависимости от используемой методики могут быть степень превращения вещества, константа скорости реакции и просто скорость.

Существует большой набор методов, позволяющих фиксировать свойства катализаторов. Это определение химического и фазового составов. При их изучении могут быть использованы приемы «мокрой» химии, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная и спектроскопия.

<b>Методы контроля и изучения свойств катализаторов</b>	<b>Свойства</b>	Метод изучения
Химический состав		1. Классические качественные и количественные химические методы синтеза и анализа 2. X-флюоресценция 3. Активационная нейтронография 4. Эмиссионный спектральный анализ 5. Атомная адсорбция 6. Пламенная фотоспектрометрия



Природа и структура химических соединений катализаторов (фазовый состав, полиэдрический состав и структура полиэдров и др.)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рентгеноструктурный анализ</li> <li>2. Рентгенофлюоресцентный анализ</li> <li>3. Электрофотометрический анализ</li> <li>4. ЯМР, ЭПР, квадрупольный ЯМР</li> <li>5. Инфракрасная спектроскопия</li> <li>6. Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области</li> <li>7. Магнитные методы</li> <li>8. Оже-спектроскопия</li> <li>9. Термогравиметрические методы</li> </ol>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### Каталитический крекинг

Каталитический крекинг – это процесс каталитического деструктивного превращения разнообразных нефтяных фракций в моторные топлива, сырье для нефтехимии и алкилирования, производства технического углерода и кокса.

Условия каталитического крекинга – температура – 450-550 °С, давление 0,1-0,3МПа, катализатор.

Механизм большинства реакций каталитического крекинга объясняется в рамках карбкатионной теории, согласно которой активными промежуточными частицами являются карбкатионы. Они образуются при гетеролитическом разрыве связей в молекуле углеводорода под воздействием катализатора или при присоединении к углеводороду электрондефицитных кислотных групп катализатора. Последовательное превращение карбкатиона продолжается до достижения наиболее стабильной структуры.

Скорость крекинга и выход продуктов существенно меняются в зависимости от качества сырья, свойств катализатора и полноты его регенерации, технологического режима, конструктивных особенностей реакционных аппаратов.

Катализаторы современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псевдооживленным слоем катализатора, должны обладать не только высокой активностью, селективно-

стью и термостабильностью, но и удовлетворять повышенным требованиям к ним по регенерационным, механическим и некоторым другим эксплуатационным свойствам. Промышленные катализаторы крекинга представляют собой в этой связи сложные многокомпонентные системы, состоящие из:

1) матрицы (носителя); 2) активного компонента - цеолита; 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

Промышленные катализаторы крекинга. На отечественных установках с движущимся слоем шарикового катализатора применялись и продолжают пока применяться шариковые катализаторы АШНЦ-3 (без РЗЭ), АШНЦ-6, Цеокар-2 и Цеокар-4 (все с РЗЭ LaA).

Из микросферических ЦСК применение находят: КМЦР-2 (2 %  $La_2O_3$ ), МЦ-5 и РСГ-6Ц (по 4 %  $La_2O_3$ ), КМЦР-4 (с промотором дожига) и др. Из зарубежных ЦСК более известны следующие марки катализаторов: Дюрабед (5, 6, 8,9), Супер (Д, экстра Д), МZ (1-7), СВZ (1-4), Октакэт-11, Резидкэт (20, 30) и другие.

Мировое производство катализаторов крекинга в настоящее время составляет около 400 тыс. т в год. По объему производства наиболее крупными катализаторными фабриками владеют фирмы «Грейс Девисон» (США, Германия-43%), «Энгельгард» (США, Нидерланды - 27%) и «Акзо Нобель» (США, Нидерланды, Бразилия - 26%).

подавляющую часть катализаторов крекинга производят по традиционной технологии «со связующим», используя в стадии нанесения синтезированного цеолита на поверхность носителя (алюмосиликата) связующий компонент. Затем осуществляют стадии распылительной сушки, ионного обмена термохимической обработкой, нанесения промоторов, вспомогательных добавок, прокалки, компаундирования и т.д.

К гидрокаталитическим в нефтепереработке относятся процессы, осуществляемые в среде водорода в присутствии катализаторов. По специфичности каталитического действия гидрокаталитические процессы можно классифицировать на следующие типы:

I. Гидрокаталитические процессы реформирования нефтяного сырья:

1а. Каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (каталитический риформинг).

1б. Каталитическая изомеризация легких (C4-C6) нормальных алканов.

Основной целью этих процессов является повышение октанового числа бензинов или получение индивидуальных ароматических или легких изопарафиновых углеводородов.

II. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:

IIа. Гидроочистка топливных фракций.

IIб. Гидрообессеривание высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов и нефтяных остатков).

Эти процессы предназначены для удаления из нефтяного сырья гетероорганических соединений.

III. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:

IIIа. Селективный гидрокрекинг нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью повышения октановых чисел автобензинов и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации.

IIIб. Легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей и низкооктановых бензинов соответственно для гидроподготовки сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций и для повышения содержания изопарафиновых углеводородов в бензинах.

IIIв. Глубокий гидрокрекинг дистиллятного сырья (вакуумных газойлей) и нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти.

IIIг. Гидродеароматизация реактивных топлив и масляных дистиллятов.

Общими, присущими всем перечисленным выше типам гидрокаталитических процессов переработки нефтяного сырья, являются следующие признаки:

1) химические превращения в них осуществляются под давлением водорода, образующегося в одних процессах, например, каталитического риформинга, и расходуемого в других;

2) химические превращения нефтяного сырья в гидрокаталитических процессах осуществляются на катализаторах би- или полифункционального действия;

3) в составе всех без исключения катализаторов гидрокаталитических процессов содержатся компоненты, ответственные за протекание гемолитических реакций гидрирования - дегидрирования (Pt, Pd, Co, Ni и др.). В качестве второго компонента, осуществляющего гетеролитические реакции, такие, как изомеризация, циклизация, крекинг и др., в зависимости от типа процессов применяются преимущественно оксид алюминия, промотированный кислотой, алюмосиликат, цеолит, а также сульфиды молибдена, вольфрама и др., обладающие р-проводимостью (то есть дырочной проводимостью).

Процесс каталитического риформинга предназначен для повышения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола ксилолов - сырья нефтехимии. Важное значение имеет получение в процессе дешевого водородсодержащего газа для использования в других гидрокаталитических процессах.

На установках риформинга применяются три типа катализаторов: монометаллические (АП-56, АП-64), биметаллические (КР-101, КР-102) и полиметаллические (КР-104, КР-106, КР-108 и платиноэрионитовые СГ-3П).

Компонентами катализаторов риформинга являются платина, носитель ( $\gamma$  - оксид алюминия) и галоген в качестве кислотного промотора. В полиметаллические катализаторы вводят дополнительно другие металлы, Pd, W, Pb,

Re, Mo, которые выполняют роль промоторов. Содержание платины в 1,5-1,7 раза ниже, чем в монометаллических.

Расчет реактора и регенератора процесса каталитического крекинга.

Геометрические размеры реактора определяют следующим образом.

1. Находят объем катализатора ( $V_{к.р}$ , м<sup>3</sup>) в реакторе в насыпном виде:

$$V_{к.р} = G_c / \rho_c W$$

где  $G_c$  -расход сырья, кг/ч;

$\rho_c$  -плотность сырья в жидком состоянии кг/м<sup>3</sup>;

$W$  - объемная скорость подачи сырья, изменяется в пределах 0,8-3,0 ч<sup>-1</sup>.

2. Определяют объем кипящего слоя ( $V_{к.с}$ , м<sup>3</sup>) по формуле

$$V_{к.с} = V_{к.р} \cdot \rho_{нас.} / \rho_{к.с.}$$

$\rho_{нас.}$  -насыпная плотность катализатора, обычно 610—690 кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_{к.с.}$ -плотность кипящего слоя, 400—500 кг/м.

3. Рассчитывают площадь поперечного сечения реактора ( $S$ , м<sup>2</sup>) по формуле:

$$S = G'_{п} / V$$

где  $G'_{п}$  - объемный расход паров продуктов крекинга и водяных паров, м<sup>3</sup>/с,  $V$  - линейная скорость движения паров над кипящим слоем катализатора, м/с, Зная площадь поперечного сечения, легко найти его диаметр.

4. Находят высоту кипящего слоя катализатора ( $h_{к.с}$ , м) по формуле

$$h_{к.с.} = V_{к.с.} / S$$

и общую высоту реактора

$$H = h_{к.с.} + h_{о.з.}$$

где  $h_{о.з.}$ -высота отстойной зоны,  $h_{о.з.} = 4,5-5$  м.

5. Определяют продолжительность пребывания частиц катализатора в реакторе ( $T_{к}$ , с) по формуле :

$$T_{к} = 3600 / K_{ц} w.$$

Площадь поперечного сечения отпарной секции реактора и ее высоту рассчитывают исходя из объема водяного пара, скорости его движения, а также объема катализатора, находящегося в отпарной секции.

Геометрические размеры регенератора определяются таким же образом как и реактора.

### ЗАДАНИЯ

1. В реактор каталитического крекинга поступает 106 000 кг/ч вакуумного газойля ( $\rho_{204} = 0,865$ ). Объемный расход паров, проходящих через реактор, 16,2 м<sup>3</sup>/с, их скорость 0,6 м/с. Объемная скорость подачи сырья - 1,4 ч<sup>-1</sup>.

1. Насыпная плотность катализатора равна 680 кг/м<sup>3</sup>, плотность кипящего слоя 450 кг/м<sup>3</sup>. Определить диаметр и высоту реактора, приняв высоту отстойной зоны 5 м.

2. В реактор каталитического крекинга поступает 78150 кг/ч сырья, Кратность циркуляции катализатора равна 7,6. Найти массовый расход циркулирующего катализатора.

3. Определить необходимый объем катализатора для риформирования 69800 кг/ч бензиновой фракции плотностью 749 кг/м<sup>3</sup>, проходящей через реакционную зону с объемной скоростью 1,4 ч<sup>-1</sup>.

4. Объясните, почему промышленные процессы риформинга со стационарным катализатором проводят при повышенных давлениях, а процессы с непрерывной регенерацией, при пониженных давлениях.

### ВОПРОСЫ

1. Какие процессы нефтепереработки осуществляются с применением катализаторов?

2. Каково целевое назначение процесса каталитического крекинга?

3. Как влияет объем катализатора на аппаратное оформление процесса?

4. Какие катализаторы применяются в процессе каталитического крекинга?

5. Дайте краткую характеристику цеолитам и промышленным катализаторам крекинга.

6. Каковы назначения, значение и классификация гидрокаталитических процессов?
7. Каков состав катализаторов риформинга?
8. В чем преимущества полиметаллических катализаторов риформинга?
9. Какой компонент катализатора обеспечивает селективность гидрокрекинга?
10. Какие показатели катализатора необходимо знать для расчета реактора и регенератора?

Практическое занятие 8. Основные каталитические процессы и катализаторы, применяемые в них. Каталитический риформинг

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ОПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Каталитический риформинг.

Процесс каталитического риформинга предназначен для повышения детонацион-ной стойкости бензинов и получения ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола и ксилолов, а также водородсодержащий газ, который широко используют в процессах гидроочистки нефтяных дистиллятов. Процесс каталитического риформинга, осуществляемый под давлением водорода и температуре до 510 оС, включает три основных типа реакций, которым подвергаются углеводороды: ароматизацию, изомеризацию и гидрокрекинг. Наиболее важную роль играют реакции, ведущие к образованию ароматических углеводородов в присутствии катализатора.

Катализаторы. На установках риформинга применяются три типа катализаторов: монометаллические, биметаллические и полиметаллические.

Компонентами катализаторов риформинга являются платина, носитель ( $\gamma$  - оксид алюминия) и галоген в качестве кислотного промотора. В полиметаллические катализаторы вводят дополнительно другие металлы, Pd, W, Pb, Re, Mo, которые выполняют роль промоторов. Содержание платины в 1,5-1,7 раза ниже, чем в монометаллических.

Катализаторы риформинга состоят из носителя — оксида  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и металлической фазы — платины и сокатализаторов типа рения, иридия,



серебра и других металлов. Мно-гофазное состояние катализаторов риформинга определяет полифункциональное их воз-действие на превращение углеводородов бензиновых фракций в условиях риформинга.

В промышленных условиях применяют в основном следующие типы катализато-ров: Pt,Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt,Ge/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt,Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt, Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На поверхность катализа-тора наносится от 0,3 до 0,6% мас. Pt и от 0,3 до 0,5% мас. сокатализатора. При меньшем содержании платины на оксиде алюминия повышается коксообразование на катализаторе, при более высоком содержании Pt на носителе растет доля процесса гидрокрекинга угле-водородов.

Для промотирования катализаторов, повышения их термостабильности и устойчи-вости к ядам используют добавки в нем таких металлом как, медь, цинк, кадмий, индий, РЗЭ (лантан, церий, неодим), титан, сурьма, ниобий, тантал, хром, молибден, марганец, железо, кобальт, никель, рутений и родий.

Эти сокатализаторы можно разделить на две группы: одна из групп металлов - рений, иридий, хром, медь и германий – усиливают гидродегидроциклизирующие свойства платинового катализатора, а вторая группа, к которой относятся остальные металлы, усиливает устойчивость катализатора к ядам, повышает его термостабильность, снижает гидрокрекирующие свойства.

Для усиления кислотной функции носителя, его изомеризирующей селективности в нем ионы кислорода заменяют на галогены.

Металлическая фаза катализатора определяет гидрирующедегид-рирующие и дегидроциклизирующие свойства, а также восстановление кокса в потоке водорода.

Технология приготовления катализатора риформинга. Катализаторы риформинга в промышленных условиях готовят методом пропитки носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водными растворами солей платины, рения, иридия или германия и других металлов. Для производства этих катализаторов можно применять методы адсорбции соединений металлов на поверхности носителя или

соосаждения гидрогелей триоксида алюминия и солей сокатализаторов, с последующим нанесением на этот носитель соединений платины.

Сроки службы катализатора зависят от условий эксплуатации, для полиметаллических катализаторов 6-7 лет. Каталитическими ядами являются кокс, металлоорганические соединения свинца, меди, мышьяка в сырье и оксид углерода. Активность снижается при наличии в сырье влаги, сернистых и азотистых соединений.

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Катализаторы
2. Компоненты катализаторов
3. Типы катализаторов
4. Технология приготовления катализатора риформинга

Практическое занятие 9. Методы исследования технологических характеристик катализаторов.

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ОПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследование катализаторов должно носить комплексный характер, обеспечивающий выявление их основных потребительских характеристик.

К ним относятся: активность, механическая прочность и стабильность в работе.

Результирующей и «главной» характеристикой является активность, показателем которой в зависимости от используемой методики могут быть степень превращения вещества, константа скорости реакции и просто скорость.

Существует большой набор методов, позволяющих фиксировать свойства катализаторов. Это определение химического и фазового составов. При их изучении могут быть использованы приемы «мокрой» химии, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная и спектроскопия.

Так как при ведении гетерогенных процессов чрезвычайно важны такие характеристики, как доступность и площадь поверхности катализаторов, то определения их представлены широким спектром методов исследования. Это измерение суммарной площади поверхности контактной массы, поверхности нанесенного металла и объема пор по адсорбции газов; определение распределения пор по размерам методом ртутной порометрии и др.

Изучение механической прочности контактных масс также многообразно и определяется гидродинамическими реакционными условиями. Если имеет место фильтрующий слой, то замеряется прочность материала на раздавливание, если кипящий слой, то определяется индекс истирания.

Разработка методов исследования катализаторов в настоящее время опережает их разработку. Особенно интенсивно идет развитие изучения работающего катализатора.

Исследование состава, структуры и свойств катализаторов осуществляется с целью разработки методов и приборов контроля и управления процессом синтеза и эффективной эксплуатации твердых катализаторов.

Процесс синтеза твердых катализаторов сопровождается контролем и управлением следующими переменными: качеством сырья, для синтеза катализаторов; качеством растворителей, составом и расходом растворов, временем синтеза полупродуктов на каждой стадии, температурой в реакционных емкостях, концентрацией и расходом активирующих катализатор растворов, температурой сушки и прокаливания, составом паровоздушной смеси; степенью окисления, восстановления, галогенирования, сульфирования катализаторов, гранулометрическим составом, текстурой, структурой кристаллической и аморфной решетки твердых катализаторов и другими параметрами. Эти показатели процесса и катализаторов могут регистрироваться и исследоваться на потоке или в статических реакторах, в лабораторных условиях или на катализаторных фабриках для таблетированных, шариковых и микросферических катализаторов.

Методы исследования катализаторов: адсорбционные, спектральные, радиочастот-ные, изотопные, магнитные, электростатические, оптические, термогравиметрические, нейтронографические, микроскопические, калориметрические, индикаторные, ионный обмен и др.

Методы определения активности. Наиболее существенной характеристикой любого катализатора является его активность в определенном каталитическом процессе. Выбор методики исследования активности связан с особенностями реакций, условиями эксперимента и т. д.

Мерой каталитической активности может служить скорость протекания реакции в исследуемом направлении в присутствии катализатора. При оценке активности контактных масс в производственных условиях обычно вычисляют скорость реакции по отношению к единице объема  $V$  контакта.

Для определения удельной каталитической активности, или активности единицы поверхности, необходимо измерить всю внутреннюю площадь поверхности и полностью ее использовать в реакции, т. е. вести процесс в кинетической области.

Существует много различных методов определения кинетических характеристик, которые могут быть разделены на две основные группы:

1) статические, осуществляемые в закрытых системах и 2) проточные - в открытых системах.

Статический метод.

Реакцию проводят в замкнутом объеме до установления термодинамического равновесия либо до полного превращения одного из исходных реагентов. Концентрация реагентов изменяется от исходной до равновесной, соответственно изменяется и скорость реакции по закону действующих масс (основному закону кинетики).

Статические методы можно применять лишь для изучения катализаторов стационарных в отношении реакционных смесей.

Проточные (динамические) методы.

Наиболее распространенными являются проточные методы измерения каталитической активности. В проточных установках поток реагентов пропускают с определенной скоростью через реакционный объем, содержащий катализатор, и производят замеры параметров процесса, анализы состава на входе в реактор, на выходе из него и по возможности в

различных точках этого объема. Проточные методы позволяют проводить кинетические исследования в установившихся условиях, т. е. при постоянстве исходных концентраций, температур, давления, степени перемешивания и других параметров в каждом отдельном опыте. При переходе от одного опыта к другому изменяют определенные параметры процесса на заданное значение.

Проточный метод является интегральным и непрерывным и позволяет осуществлять процесс как угодно долго при заданных концентрациях, температурах, давлениях, линейных и объемных скоростях газового потока на входе в реактор. Естественно, что концентрации реагирующих веществ и другие параметры изменяются по длине (высоте) реактора в результате химического превращения. Аппаратурное оформление таких установок проще, а чувствительность ниже, чем статических.

При использовании проточного метода с неподвижным слоем катализатора в реакторе обычно допускают, что движение газа в слое катализатора отвечает режиму идеального вытеснения, т. е. пренебрегают радиальными градиентами давления, температуры, концентрации.

Основное достоинство проточного метода – возможность определения каталитической активности при стационарном состоянии катализатора. Существенный недостаток — невозможность прямого измерения скорости реакции и трудность осуществления в реальных условиях режима идеального вытеснения.

Ряд преимуществ проточного метода (простота конструктивного оформления, непрерывность работы, возможность проверки катализатора в условиях, близких к производственным) обеспечили ему широкое применение при изучении каталитических реакций окисления оксида углерода, оксида серы.

Безградиентный проточно-циркуляционный метод осуществляют в условиях практического отсутствия в реакционной зоне перепадов концентраций и температур. Принцип его применительно к изучению

кинетики гетерогенных каталитических реакций впервые предложен Темкиным, Киперманом и Лукьяновой. Перемешивание в проточно-циркуляционной системе достигается интенсивной циркуляцией реакционной смеси через катализатор в замкнутом объеме при непрерывном поступлении и выведении газового потока, причем количество циркулирующего газа должно значительно превышать количество вновь вводимого исходного газа.

#### Импульсные методы

Импульсные методы исследования активности катализаторов находят в последнее время широкое применение. Они предусматривают использование хроматографического адсорбента в качестве катализатора с периодической подачей на него реагирующих веществ. В хроматографической колонке происходит разделение продуктов и непрореагировавших компонентов реакционной смеси.

В импульсном каталитическом микрореакторе через систему пропускают с постоянной скоростью газ-носитель (инертный или один из реагентов), в который введен реагент. Из реактора газ-носитель поступает в термостатированную колонку газового хроматографа и затем в детектор. Метод позволяет за короткий срок оценить относительную активность и селективность большого числа катализаторов при различных температурах.

Импульсные методы не пригодны для определения каталитической активности в стационарных условиях. Изучая импульсы, следующие друг за другом при постоянной температуре, можно проследить изменение катализатора еще до наступления стационарного состояния.

#### Исследование структуры.

К числу важнейших характеристик контактных масс относится их пористая структура — размер поверхности, суммарный объем пор и их распределение по радиусам.

Рассмотрим некоторые методы определения макроструктуры катализаторов. Все они надежны, не очень сложны поэтому могут быть

применены на предприятиях, выпускающих контактные массы, носители и сорбенты.

Адсорбция как способ определения поверхности.

Сущность данного метода: это измерение поверхности катализаторов при исследовании физической адсорбции газов при температурах, близких к их точкам кипения.

Первое теоретическое уравнение, описывающее связь между количеством адсорбированного газа и его равновесным давлением при постоянной температуре, предложено Ленгмюром. При этом предполагалось, что адсорбция ограничена образованием моно-молекулярного слоя и радиус действия поверхностных сил очень мал, а потому адсорбироваться могут только те молекулы, которые ударяются о чистую поверхность. Молекулы, ударяющиеся об уже адсорбированные молекулы, упруго отражаются и возвращаются в газовую фазу.

Уравнению Ленгмюра подчиняется только незначительное число изотерм адсорбции паров. Существует пять типов изотерм физической адсорбции паров

Методы определения поверхности по изотермам адсорбции

Эти методы делят на три основные группы: объемные, весовые и методы, основанные на измерении теплопроводности (динамические).

В объемном методе при данном давлении измеряют изменение объема газа, которое и служит мерой количества адсорбированного вещества. При работе весовым методом определяют привес твердой фазы (адсорбент-адсорбат), обусловленный адсорбцией газа. В методах, основанных на измерении теплопроводности, используют ячейку, которая позволяет определить изменение теплопроводности потока газа, проходящего над сорбентом, вследствие изменения состава газа, вызванного адсорбцией или десорбцией. В настоящее время наиболее распространены объемные методы определения поверхности. Динамические методы приобрели распространение в связи с развитием газовой хроматографии.



В основе хроматографического метода лежат процессы адсорбции - десорбции, совмещенные в одной колонке большой длины. При этом неподвижная фаза (адсорбент) непрерывно адсорбирует активные к ней компоненты, движущиеся в общем потоке газового или жидкого носителя, и со сдвигом по времени десорбирует их и этот же поток. Хроматографией называют процесс, основанный на перемещении адсорбционной дискретной зоны вещества вдоль слоя адсорбента в потоке подвижной фазы и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов в направлении движения подвижной фазы.

В состав хроматографа с газовым носителем входят: источник непрерывной подачи носителя (подвижной узел точного дозирования анализируемой пробы (кран-дозатор); хроматографическая колонка; детектор, генерирующий сигналы о выходе из колонки компонентов разделяемого вещества; регистратор этих сигналов и измеритель расхода носителя на выходе из колонки.

Хроматографический метод определения поверхности имеет ряд преимуществ по сравнению со статическими: хроматографические установки не требуют вакуумной аппаратуры; они значительно проще в монтаже; само определение занимает гораздо меньше времени, являясь при этом более чувствительным (можно определять площадь поверхности в  $0,01 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Сущность метода заключается в том, что из смеси адсорбата с газом-носителем производят поглощение адсорбата при охлаждении образца адсорбента до температуры жидкого азота. Это временно приводит к уменьшению концентрации адсорбата в смеси, проходящей через измерительную ячейку катарометра, что регистрируется потенциометром и фиксируется на диаграмме самописца в виде адсорбционного пика. По достижении равновесия в системе катализатор—газ перо самописца возвращается в прежнее положение. При комнатной температуре образца концентрация адсорбата в смеси в результате десорбции временно возрастает, и это изменение дает на диаграмме десорбционный пик,

направленный в противоположную сторону от нулевой линии катарометра (детектор по теплопроводности) по отношению к адсорбционному пику. Площадь адсорбционного пика на хроматограмме пропорциональна количеству адсорбированного адсорбата. При этом площади адсорбционного и десорбционного пиков будут равны.

Выбор газа-носителя имеет большое значение во всех адсорбционных методах, в том числе и в хроматографическом. Лучше всего в качестве газа-носителя используются инертные газы и азот.

Установка для определения площади поверхности катализатора хроматографическим методом состоит из систем очистки газов, дозирующих устройств, адсорбентов и измерительной части.

Определение механической прочности.

Применение высоких давлений, температур и скоростей, которыми характеризуется современное развитие химии, невозможно без знания механических свойств используемых материалов, в том числе сорбентов и катализаторов. Эти материалы, как правило, являются дисперсными системами. Особенности дисперсных тел определяют иную, отличную от сплошных материалов, зависимость прочности от характера напряженного состояния.

Основные положения, отражающие специфику тонкодисперсных пористых тел, следующие:

- 1) прочность таких материалов зависит не столько от прочности первичных частиц, образующих тело, сколько от характера контактов между ними;
- 2) число контактов определяется размером первичных частиц и способом их упаковки - структурой;
- 3) крупные поры не только уменьшают число контактов в данном сечении, но и являются концентраторами напряжений и поэтому особенно резко понижают прочность;

4) подобно сплошным, пористые тела в зависимости от пути их получения характеризуются определенным распределением (макро- и микроскопических) внутренних напряжений; последние снижают прочность при эксплуатации;

5) важной характеристикой является прочность индивидуального контакта.

Основными видами механических испытаний являются: статические испытания на растяжение, сжатие, изгиб, кручение и срез; динамические испытания на ударную вязкость и ударный разрыв; испытания на выносливость, а также материалы испытывают на твердость, износ и истирание.

Рентгеновское исследование фазового состава катализаторов в условиях реакции.

Для проведения опыта в условиях катализа могут быть использованы рентгенографические камеры. На рентгенограмме можно четко проследить формирование фазового состава в условиях реакции, а также увидеть переход твердой фазы активного компонента в расплав, в жидкость при условиях реакции.

#### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Методы определения активности
2. Статический метод
3. Проточные (динамические) методы
4. Импульсные методы
5. Исследование структуры
6. Определение механической прочности

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### **Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины**

#### **Перечень основной литературы**

1. Родин, В. В.; Физическая и Основы гетерогенного катализа и производство катализаторов Электронный ресурс : Учебное пособие / В. В. Родин, Э. В. Горчаков, В. А. Оробец. - Ставрополь : Ставропольский государственный аграрный университет, АГРУС, 2013. - 156 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-9596-0938-2
2. Терзиян, Т. В. Физическая и Основы гетерогенного катализа и производство катализаторов : учебное пособие / Т.В. Терзиян. - Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2012. - 108 с. - <http://biblioclub.ru/>. - ISBN 978-5-7996-0789-0

#### **Перечень дополнительной литературы**

1. Де Векки А.В. Катализ. Теория и практика./ А.В. Де Векки. – СПб.: ООО НПО «Профессионал». 2010 - 504 с.
2. Романовский, Б.В. Основы катализа/ учебн. пособие / Романовский Б.В.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015 172 с.

### **Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети**

«Интернет», необходимых для освоения дисциплины:

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. [www.biblioclub.ru](http://www.biblioclub.ru) – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. [catalog.ncstu.ru](http://catalog.ncstu.ru) – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. [www.library.stavsu.ru](http://www.library.stavsu.ru) – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ