

**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 «Технология неорганических веществ:
каталитические процессы»
для студентов очной формы обучения
направления подготовки
18.03.01 Химическая технология
Направленность (профиль) Технология неорганических веществ

Ставрополь 2022

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА И МЕХАНИЗМ ЕГО ПРОТЕКАНИЯ.....	6
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА И ИХ ПРИМЕНИМОСТЬ К РАЗЛИЧНЫМ ПРОЦЕССАМ НЕФТЕ- И ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ.....	8
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3. КЛАССИФИКАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	10
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 4. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ НОСИТЕЛЕЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	13
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. ВЗАИМОМОДЕЙСТВИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ С РЕАКЦИОННОЙ СРЕДОЙ. ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА.....	16
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЦЕОЛИТАХ. ПРИРОДА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТОВ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	18
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 7. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА.....	21
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 8. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕОЛИТОВ.....	27
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 9. ОСНОВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НИХ. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ.....	30
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 10. ОСНОВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НИХ. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ.....	33
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 11. ОСНОВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НИХ. ГИДРООЧИСТКА ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ.....	35
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 12. ОСНОВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НИХ. ГИДРОКРЕКИНГ.....	36
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 13 . ОСНОВЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ.....	37
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 14 . ПРОМЫШЛЕННЫЕ ШАРИКОВЫЕ И МИКРОСФЕРИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА.....	43
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 15 . КАТАЛИЗАТОР КМЦР.....	47
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 16 . ТРЕБОВАНИЯ К КАТАЛИЗАТОРУ.....	48
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 17. ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМОМОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА.....	49
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 18. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ.....	51
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	56

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: ПК-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 преобразования.

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 реагентом, 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 кислотно-основное (гетеролитическое) взаимодействия катализатора.
6. Приведите примеры типичных катализаторов для окислительно-восстановительных реакций и кислотно-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 И ИХ ПРИМЕНИМОСТЬ К РАЗЛИЧНЫМ ПРОЦЕССАМ НЕФТЕ- И ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

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

Формируемые компетенции: ПК-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 существовавшими?

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: ПК-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 сме-

си, доступность сырья для производства катализатора и экологическая безвредность.

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

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

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

$$\rho_{\text{н.п.}} = m / V ;$$

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

общий объем будет равен сумме:

$$V = V_{\text{к}} + V_{\text{п}} + V_{\text{з}},$$

$V_{\text{к}}, V_{\text{п}}$; — объем катализатора и пор катализатора;

$V_{\text{з}}$ — свободный объем между частицами (зернами) катализатора;

Косвенно это показатель пористой структуры.

Кажущаяся плотность определяется как отношение массы катализатора к сумме объемов катализатора $V_{\text{к}}$ и пор $V_{\text{п}}$

$$\rho_{\text{к.п.}} = m / (V_{\text{к}} + V_{\text{п}});$$

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

$$\rho_{\text{и.п.}} = m / V_{\text{к}} ;$$

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

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

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.

№№ п/п	Наименование катализатора	Кажущаяся плотность, $\rho_{\text{каж.}}$ г/см ³	Истинная плотность, $\rho_{\text{ист}}$ г/см ³	Удельный объем пор, $V_{\text{уд.}}$
1	Кристаллический цеолит	1,5 г/см ³	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: $m\text{CO} + n\text{H}_2$.

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: ПК-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 (γ - Al_2O_3 , 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 % Al_2O_3 и небольшое количество примесей оксидов титана и кремния. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ получают обжигом гидроксида алюминия при температурах до 1200 °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: ПК-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: ПК-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

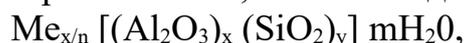
Цеолиты применяются в разных отраслях промышленности. Они используются в качестве осушителей углеводородных газов, для выделения н-парафиновых углеводородов из парафинистых нефтяных фракций, в медицинских целях, в хроматографии, в качестве активных наполнителей при производстве промышленных катализаторов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

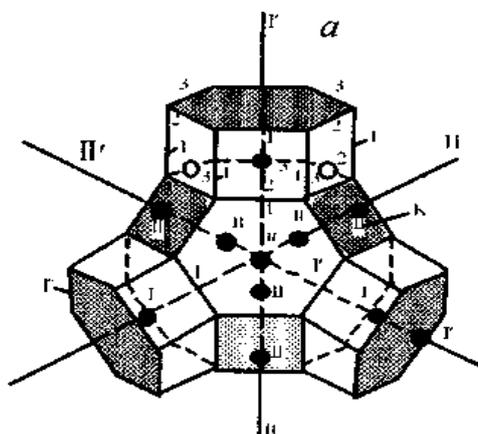
Структура и классификация цеолитов

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



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 в цеолите называют содалитовой ячейкой.

Структура содалитовой ячейки и ее элементы представлены на рис. 1.



Идеализированная проекция элемента содалитовой ячейки, в которой на пересечении линий в узлах располагаются $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 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 центра ячейки имеется полость большего диаметра — порядка 0,9—1,5 нм. Цеолиты, имея каналы различного диаметра, могут проявлять ситовое разделение углеводородов.

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

В цеолитах тетраэдры $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{SiO}_4]$ 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 $[\text{AlO}_4]$ - и $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдров в гексагональных и квадратных сечениях. В гексагональных сечениях число $[\text{AlO}_4]$ -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 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, 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 $M \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, 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 $M > 10$ — ультравысококремнеземными. Цеолиты с модулем $M = 4$ называют «шабазитами», с $M = 6$ — эрионитом, с $M = 10$ — морденитом.

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: ПК-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.

Методы контроля и изучения свойств катализаторов

Свойства	Метод изучения
Химический состав	<ol style="list-style-type: none"> 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"> 1. Рентгеноструктурный анализ 2. Рентгенофлюоресцентный анализ 3. Электронофотометрический анализ 4. ЯМР, ЭПР, квадрупольный ЯМР 5. Инфракрасная спектроскопия 6. Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области 7. Магнитные методы 8. Оже-спектроскопия 9. Термогравиметрические методы

	10. Дифференциально-термический анализ 11. Спектроскопия Мессбауэра 12. Хемосорбция 13. Калориметрия
Текстура катализаторов и носителей (пористость, удельная поверхность, распределение пор по радиусам, полиэдрический состав).	1. Метод БЭТ и другие адсорбционные методы 2. Порозиметрия, насыпная и истинная плотность 3. Испытание износостойкости, твердости, сыпучести и др. 4. Хемосорбция 5. Рентгеноструктурный анализ

Каталитический крекинг

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

Условия каталитического крекинга – температура – 450-550°C, 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 высокими активностью, селективностью 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 ($\text{C}_4\text{-C}_6$) 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:

Па. Гидроочистка топливных фракций.

Пб. 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:

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

Шб. 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.

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

Шг. 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 (γ - 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 ($V_{к.р}$, м³) в реакторе в насыпном виде:

$$V_{к.р} = G_c / \rho_c W$$

где G_c — расход сырья, кг/ч;

ρ_c — плотность сырья в жидком состоянии кг/м³;

W — объемная скорость подачи сырья, изменяется в пределах 0,8—3,0

ч⁻¹.

2. Определяют объем кипящего слоя ($V_{к.с}$, м³) по формуле

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

$\rho_{нас.}$ — насыпная плотность катализатора, обычно 610—690 кг/м³;

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

3. Рассчитывают площадь поперечного сечения реактора (S , м²) по формуле:

$$S = G'_n / V$$

где G'_n — объемный расход паров продуктов крекинга и водяных паров, м³/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_k , с) по формуле :

$$T_k = 3600 / K_{ц} w.$$

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 ($\rho_4^{20} = 0,865$). Объемный расход паров, проходящих через реактор, 16,2 м³/с, их скорость 0,6 м/с. Объемная скорость подачи сырья — 1,4 ч⁻¹. Насыпная плотность катализатора равна 680 кг/м³, плотность кипящего слоя 450 кг/м³. 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/м³, проходящей через реакционную зону с объемной скоростью 1,4 ч⁻¹.

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. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕОЛИТОВ

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

Формируемые компетенции: ПК-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

При производстве цеолитов необходимо учитывать их активность, которая меняется в зависимости от модуля M . С повышением M активность цеолита вначале растет за счет снижения числа $[AlO_4]$ -тетраэдров в содалитовой ячейке и достигает максимума при $M = 10$, затем активность цеолита снижается вследствие общего снижения числа $[AlO_4]$ -тетраэдров в решетке цеолита. Это позволяет регулировать свойства цеолитов, регулируя состав содалитовой ячейки и ее структуру.

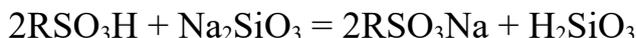
В промышленности применяют кремнезольный и силикатный методы приготовления цеолитов.

Кремнезольный метод приготовления цеолитов

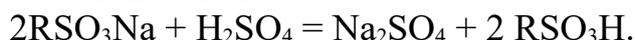
В кремнезольном методе получают цеолит в NaA форме.

Сущность метода заключается в том, что в начале получают золь H_2SiO_3 путем ионного обмена водного раствора жидкого стекла с H – формой катионита.

Обмен идет по схеме:



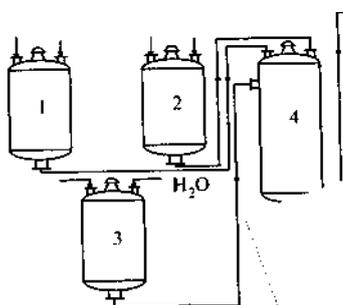
Процесс ионного обмена ведут до проскока из реактора, заполненного катионитом, жидкого стекла. Золь собирают в отдельную емкость. Затем реактор промывают конденсатом и через него пропускают раствор серной кислоты для регенерации смолы по схеме

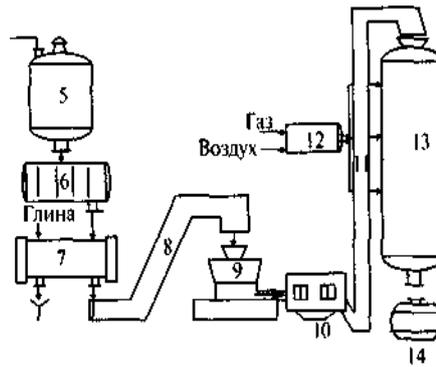


Кремнезоль сливают в кристаллизатор, добавляют раствор $NaAlO_2$ и водный раствор щелочи. Смесь перемешивают 15—60 мин. Затем оставляют раствор для выкристаллизовывания из него цеолита при температурах 60—90°C в течение 4—12 ч. Суспензия из кристаллизатора направляется на фильтрование и промывку умягченной водой или пароконденсатом.

Цеолит получают в NaA форме, который формуют в виде лепешки. Лепешку смешивают с глиной как связывающим материалом и из смеси формуют таблетки катализатора..

Силикатный метод производства цеолита NaY





Синтез цеолита проводят в такой последовательности: в емкости 1, 2 и 3 помещают NaOH, Na₂SiO₃ и сернокислый алюминий Al₂(SO₄)₃·18H₂O, закармливают в них конденсат и перемешивают смесь до полного растворения солей и щелочи. Растворы перекачивают в реактор 4, в котором они смешиваются в определенном соотношении. В смеси образуется алюмосиликагидрогель в натриевой форме. Его перекачивают в кристаллизатор 5, который нагревают до 50—70°С. Выдерживают натриевый алюмосиликагель при этой температуре до 24 часов, получают водную суспензию цеолита NaY и перекачивают на фильтр 6, отжимают из цеолита воду. В шнековый смеситель 7 загружают глину в качестве связующего частицы цеолита вещества и подают в этот смеситель лепешку цеолита из фильтр-пресса 6. Транспортёром 8 смесь перегружают в таблет - машину 9, получают таблетки размером 3х6 мм (4х8 мм). Их переносят на ленточную сушилку 10, в которой подсушивают при температуре от 20 до 250°С. Подсушенные таблетки элеватором 11, перегружают в прокалочную печь 13. В печи 13 таблетки цеолита прокалываются в потоке дымовых газов при температурах от 300 до 650°С. Прокалочная печь имеет три зоны:

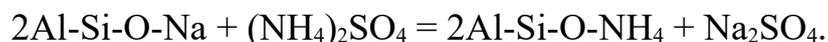
1) предварительного нагрева таблеток до 500°С, 2) прокалывания цеолита при 500—600°С, 3) охлаждения до 200°С.

Дымовые газы движутся снизу вверх по печи, а таблетки опускаются сверху вниз. Дымовые газы поступают в прокалочную печь с температурой 800°С. Охлажденные таблетки цеолита затариваются в бочки 14.

Производство цеолитов процессом ионного обмена

Ионным обменом изменяют свойства цеолитов, анионных и катионных смол и полимеров, различных адсорбентов.

При синтезе твердых катализаторов золь-гель методом при взаимодействии водных растворов солей металлов и водного раствора жидкого стекла образуются натрийсодержащие металлосиликаты в форме геля. Для удаления ионов Na⁺ из решетки гидрогеля алюмосиликата его подвергают ионному обмену в водном растворе сернокислого аммония. Процесс проходит по схеме



После прокаливания аммониевой формы алюмосиликата его получают в Н-форме. При таком обмене полученные катализаторы обладают повышенной удельной поверхностью, адсорбционной и каталитической активностью. Так, натрийалюмосиликат, прокаленный при температурах 773 К, имеет удельную поверхность 120-130 м²/г, а после замены ионов натрия на ионы Н⁺ — до 450 м²/г.

Ионным обменом меняют свойства цеолитов, которые используются:

1. как активные добавки к катализаторам на стадии приготовления зольей,
2. как активные адсорбенты для удаления примесей из целевых продуктов,
3. для извлечения целевых продуктов из смеси различных веществ.

При замене ионов натрия в цеолите типа NaY ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) (лантан, цезий, празеодим) получают цеолит в РЗЭУ-форме. Этот цеолит вводят в алюмосиликатные катализаторы крекинга и получают высокоактивные и высокостабильные цеолит алюмосиликатные катализаторы.

Цеолиты в NaX форме используют в промышленности для выделения n-парафиновых углеводородов из парафинистых нефтяных фракций. Цеолиты также используют для извлечения радиоактивных изотопов из почвы, для очистки сточных вод от тяжелых металлов и аммиака. Высококремнеземные цеолиты используют в качестве активных катализаторов для переработки углеводородных газов в ароматические жидкие концентраты.

Процесс ионного обмена широко применяется для изменения активности и селективности сульфокатионитных и анионитных смол. Как правило, сульфокатионитные смолы получают вначале в натриевой форме. Затем обрабатывают эти смолы водным раствором соляной кислоты и переводят ее в Н-форму. Эта смола проявляет высокую каталитическую активность в реакциях алкилирования олефинов спиртами (получение эфиров), алкилирования фенола олефинами (получение присадок) и в других реакциях.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 9. ОСНОВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НИХ. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ.

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

Формируемые компетенции: ПК-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 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°C, 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.

Производят три типа цеолиталюмосиликатных катализаторов: низкоглиноземные, содержащие 10—12% мас. Al_2O_3 , среднеглиноземные, содержащие 12—25% мас. Al_2O_3 , и высокоглиноземные, содержащие 25—55% мас. Al_2O_3 .

Современные катализаторы крекинга представляют собой системы, состоящие из 10-25% цеолита Y в редкоземельной или декатионированной формах, равномерно распределенного в 75-90% аморфного алюмосиликата, и сформированные в виде микросфер со средним размером частиц 60-65 мкм или шариков диаметром 3 - 4 мм. Активным компонентом в катализаторах является цеолит. Аморфная матрица обеспечивает оптимальный предел активности, стабилизирующее действие на цеолит, оптимальную пористую структуру для диффузии реакционной смеси при крекинге и регенерации, отвод теплоты от цеолитного компонента, необходимую форму, размеры и прочность частиц. Среди различных форм цеолита Y наиболее высокой активностью и стабильностью обладают цеолиты в редкоземельной обменной форме. По-

этому они применяются в подавляющем большинстве промышленных цеолитсодержащих катализаторов каталитического крекинга.

Для каталитического крекинга нефтяных фракций в промышленности используют три типа установок: установки с движущимся слоем шарикового цеолиталюмосиликатного катализатора, с кипящим и сквозно-проточным (лифт-реактором) слоем микросферического цеолиталюмосиликатного катализатора.

Производство шариковых и микросферических цеолиталюмосиликатных катализаторов осуществляют по непрерывной схеме, включающей последовательность нескольких связанных между собой стадий:

приготовление цеолита и РЗЭУ-форме, приготовление растворов жидкого стекла, сернокислого алюминия, водного раствора NH_4NO_3 и серной кислоты, синтез цеолитного алюмосиликазоля и геля, синерезис геля и его промывку, активацию геля, сушку и прокаливание частиц цеолиталюмосиликатного катализатора.

Введение цеолита в состав алюмосиликатной аморфной фазы повышает качество катализаторов: повышает прочность частиц на раздавливание, снижает истираемость, регулирует текстуру, повышает каталитическую активность по превращению сырья и повышается селективность по выходу бензина, газа и кокса. Конверсия сырья может достигать 80—82%, выход бензина до 55% мас., газа — 12% мас. и кокса — до 1,5% мас.

Аморфная фаза, с одной стороны, закрепляет частицы цеолита и своей структуре, а с другой стороны, происходит кристаллохимическое взаимодействие частиц цеолита с алюмосиликазолем, гелем и ксерогелем с созданием активной докристаллической фазы в составе цеолиталюмосиликатных катализаторов.

Термопаростабильность цеолиталюмосиликатных катализаторов повышается после введения в их состав цеолитов в РЗЭУ-форме.

Применение шариковых катализаторов ограничено и непрерывно уменьшается вследствие преимущественного развития систем крекинга с циркулирующим микросферическим катализатором. Наиболее крупными зарубежными производителями цеолитсодержащих катализаторов являются фирмы Grace, Engelgardt, Mobil, Filtrol. Akzo, Crossfield, Catalytics.

Основными характеристиками катализаторов крекинга являются химический состав, насыпная плотность, пористая структура, стабильная активность, фракционный состав и прочность. Испытание отечественных микросферических катализаторов осуществляют по ОСТ 38.01161, зарубежных — по стандартам-ASTM или фирм-разработчиков. Разработаны специальные модификации катализаторов и промоторов, позволяющие осуществлять в регенераторе окисление оксида углерода в диоксид, улавливание оксидов серы из дымовых газов регенерации и последующее их восстановление в сероводород в зоне крекинга и повышать на 3-4 пункта октановое число. У катализаторов

последних модификаций резко выросла способность сохранять каталитические свойства при осаждении больших количеств металлов из сырья.

Высокая активность цеолитсодержащих катализаторов в сочетании с их быстрой дезактивацией в ходе реакции обусловила создание прямоточных лифт - реакторов с восходящим потоком газокаталитической смеси.

Главная причина дезактивации катализаторов каталитического крекинга является коксообразование, металлы, сернистые и азотистые соединения, содержащиеся в сырье.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Условия каталитического крекинга
2. Применяемые катализаторы
3. Термостабильность цеолиталюмосиликатных катализаторов

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 10. 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: ПК-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 детонационной 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 °С, 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 (γ - 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 γ -Al₂O₃ и металлической фазы — платины и сокатализаторов типа рения, иридия, серебра и других металлов. Многофазное состояние катализаторов риформинга определяет полифункциональное их воздействие на превращение углеводородов бензиновых фракций в условиях риформинга.

В промышленных условиях применяют в основном следующие типы катализаторов: Pt,Re/ γ -Al₂O₃, Pt,Ge/ γ -Al₂O₃, Pt,Ir/ γ -Al₂O₃, Pt, Sn/ γ -Al₂O₃. На поверхность катализатора 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 углеводородов.

Для промотирования катализаторов, повышения их термостабильности и устойчивости 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 гидрирующе-дегидрирующие и дегидроциклизирующие свойства, а также восстановление кокса в потоке водорода.

Технология приготовления катализатора риформинга

Катализаторы риформинга в промышленных условиях готовят методом пропитки носителя γ - Al_2O_3 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 11. ОСНОВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НИХ. ГИДРООЧИСТКА ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ.

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

Формируемые компетенции: ПК-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

Гидроочистка дистиллятных фракций.

Процесс улучшения качества дистиллятов путем удаления серы, азота, смолистых соединений, непредельных соединений в среде водорода на катализаторах. При этом осуществляется ряд реакций каталитического гидрогенолиза сераорганических соединений, гидрирования ароматических и олефиновых углеводородов, гидроизомеризации, гидрокрекинга.

Процесс гидроочистки повышает стабильность топлив, снижает коррозионную активность, улучшает цвет и запах.

Катализаторы. Для процесса гидроочистки широко применяются алюмокобальт- или алюмоникельмолибденовые катализаторы. Состав катализаторов оказывает существенное влияние на избирательность реакций. Катализаторы готовятся на основе оксидов или сульфидов металлов VI и VIII групп (никель, кобальт, хром, молибден, вольфрам) на оксиде алюминия с другими добавками. В последнее время получили катализаторы на цеолитной основе. Промышленные катализаторы обладают весьма высокой избирательностью.

Все катализаторы гидроочистки довольно устойчивы к отравлению. Несколько снижает активность катализатора присутствие оксида углерода. При гидроочистке остаточных фракций активность катализатора может резко падать вследствие отложения в его порах металлов и металлоорганических соединений, содержащихся в сырье.

Большое значение для активности катализаторов гидрогенизационных процессов имеют их структурные свойства (удельная поверхность, объем, размер пор).

Большое значение в создании структуры катализатора имеет способ его приготовления. Алюмоникель- и алюмомолибденовые катализаторы выпускаются по одной и той же технологии в виде гранул неправильной формы.

Катализаторы подвергают газовоздушному или паровоздушному способу регенерации. Цеолитсодержащие катализаторы нельзя подвергать паровоздушной регенерации.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Катализаторы процесса
2. Процесс гидроочистки
3. Активность катализатора

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 12. ОСНОВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НИХ. ГИДРОКРЕКИНГ.

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

Формируемые компетенции: ПК-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

Гидрокрекинг.

Процесс гидрокрекинга предназначен для получения светлых нефтепродуктов – бензина, керосина, дизельного топлива, а также сжиженных газов $C_3 - C_4$ при переработке под давлением водорода нефтяного сырья, имеющего молекулярную массу более высокую, чем получаемые целевые продукты. Превращения носят последовательно – параллельный характер.

Большая часть реакций на кислотных катализаторах протекает по карбокатионному механизму.

В результате в продуктах практически не содержится низкомолекулярных углеводородов – метана и этана.

Характер распределения продуктов по фракционному составу в процессе гидрокрекинга в основном определяется типом катализатора и практически не зависит от сочетания технологических параметров (давления, температуры, объемной скорости подачи сырья). Преобладают два типа распределения: один – в случае применения оксидноалюминиевых и аморфных силикатных катализаторов, второй – цеолитсодержащих. Для первой группы катализаторов характерен преимущественно последовательный ход превращений с большим выходом первого промежуточного продукта, для второй – параллельные реакции расщепления с низким выходом среднестиллятных фракций и преимущественным образованием бензиновых фракций.

Для процесса гидрокрекинга используют реакторы с несколькими адиабатическими слоями катализатора.

Катализаторы.

В процессах гидрокрекинга наибольшее распространение получили бифункциональные катализаторы, содержащие в качестве гидрирующих компонентов металлы VI и VIII групп, чаще в виде оксидов и сульфидов молибдена, никеля, кобальта, ванадия, реже – платины, палладия. Основой катализаторов являются оксид алюминия или алюмосиликаты. Аморфные алюмосиликаты используются в случае производства среднестиллятных топлив, цеолитсодержащие – при получении бензина.

Для повышения скорости процесса и защиты расщепляющих катализаторов от воздействия ядов, содержащихся в сырье, используют на предварительной стадии гидрокрекинга гидрирующие катализаторы.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Катализаторы процесса гидрокрекинга
2. Опишите процесс гидрокрекинга
3. Что применяют для повышения скорости катализатора

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 13 . ОСНОВЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ.

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

Формируемые компетенции: ПК-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

Синтез катализаторов пропиткой носителей

Для получения оксидных и металлических катализаторов, нанесенных на малоактивную или инертную подложку - носитель (нанесенные катализаторы), используют пропитку носителя водными растворами солей активного компонента катализатора. Активный компонент вступает в химическое или сорбционное взаимодействие с носителем, изменяя свойства его поверхности. В общем случае пропитка носителя состоит из следующих стадий: 1) вакуумирование носителя; 2) обработка носителя раствором соли активного компонента; 3) удаление избытка раствора; 4) сушка; 5) прокаливание.

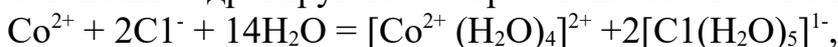
Вакуумирование носителя перед его погружением в пропитывающий раствор приводит к более равномерному распределению, так как находящийся в порах воздух препятствует проникновению раствора. В промышленности чаще всего избегают этой стадии, а равномерность пропитки обеспечивают длительным пребыванием носителя в пропитывающем растворе и подогревом последнего.

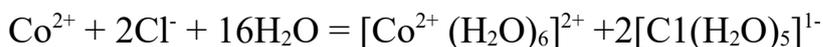
Для пропитки носителей солями применяют водные растворы различных солей. Жидкая вода в ближнем порядке, на расстоянии диаметра молекулы, имеет полиэдрическую структуру. При комнатной температуре или немного выше комнатной температуры, молекулы воды создают объемные структуры типа тетраэдров $[\text{H}_2\text{O}(\text{H}_7\text{O})_4]$ и определенное количество октаэдров $[\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_6]$, В создании тетраэдров и октаэдров участвуют водородные связи, поэтому такие полиэдры мало устойчивы (энергия связи $-\text{OH} \dots \text{H}^+$ составляет около 20 кДж/моль) и непрерывно обмениваются лигандами с окружающими молекулами воды из объема. При повышении температуры выше 323 К в структуре жидкой воды преобладают уже октаэдры, построенные из молекул воды.

При растворении солей, кислот и оснований в воде они распадаются на простые или сложные ионы. Эти ионы разрушают тетраэдры и октаэдры, построенные из молекул воды, и уже координируют эти молекулы воды вокруг себя, создавая разнородные по составу тетраэдры и октаэдры. Так, при растворении соли CoCl_2 в воде происходит диссоциация этой соли на ионы по схеме



Эти ионы гидратируются с образованием смеси из тетраэдров и октаэдров:





и ионы Cl^- входят в состав тригональной бипирамиды.

Растворы соли кобальта используют для пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, используемого в качестве активного носителя, для синтеза алюмокобальтового катализатора. Процесс синтеза катализатора включает следующие стадии: приготовление растворов соли CoCl_2 , смешивание раствора с частицами оксида алюминия, пропитку оксида алюминия, просушку с предварительной отмывкой носителя от окклюдированных солей, прокаливание полученного пропиткой катализатора.

Процесс синтеза катализатора пропиткой происходит путем адсорбции тетраэдров и октаэдров кобальта на поверхности катализатора. Затем при просушке и прокаливании происходит их закрепление на поверхности.

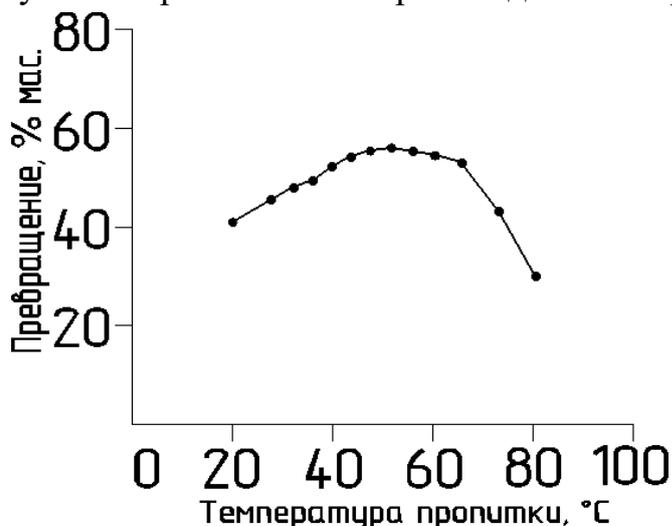


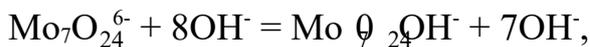
рис.11.1. Влияние температуры пропитки гамма-оксида алюминия раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ на активность алюмокобальтового катализатора в реакции десульфирования тиафена

Из рисунка видно, что число тетраэдров с повышением температуры и число октаэдров меняется в растворе — тетраэдров — снижается, а октаэдров — растет. Но снижение числа тетраэдров проходит с меньшей скоростью, чем октаэдров, поэтому с изменением температуры пропитки, например от 293 до 353 К, на поверхности катализатора вначале число тетраэдров $[\text{CoO}_4]$ преобладает над числом $[\text{CoO}_6]$ -октаэдр, а затем число $[\text{CoO}_6]$ -октаэдров будет выше, чем $[\text{CoO}_4]$ -тетраэдров. Это приводит к тому, что активность алюмокобальтового оксидного катализатора будет меняться по кривой с максимумом, как показано на рис. 11.1.

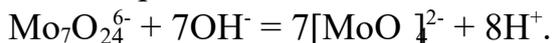
Приведенные выше физико-химические схемы справедливы и для растворов других солей.

Полиэдрический состав раствора соли зависит от его pH, что можно показать на примере раствора пара-молибдата аммония в воде. В водном растворе при подщелачивании этой соли процесс диссоциации гептамолибдат-иона происходит в две стадии:

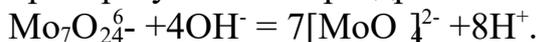
на первой стадии образуется гидроксимолибдат-ион:



и по второй стадии в конечном виде получают $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - тетраэдр по схеме



Гептамолибдат-ион имеет октаэдрическое строение, поэтому в щелочной среде происходит по приведенной выше реакции медленное накопление $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -тетраэдров на поверхности гамма-оксида алюминия при его пропитке водным раствором соли. В кислой среде гептамолибдат-ион более быстро преобразуется в тетраэдры по схеме



Однако есть оптимальное распределение октаэдров и тетраэдров в растворе, поэтому и активность алюмо-молибденового оксидного катализатора в реакции десульфирования тиофена проходит через максимум в зависимости от рН раствора, как показано на рис. 11.2.

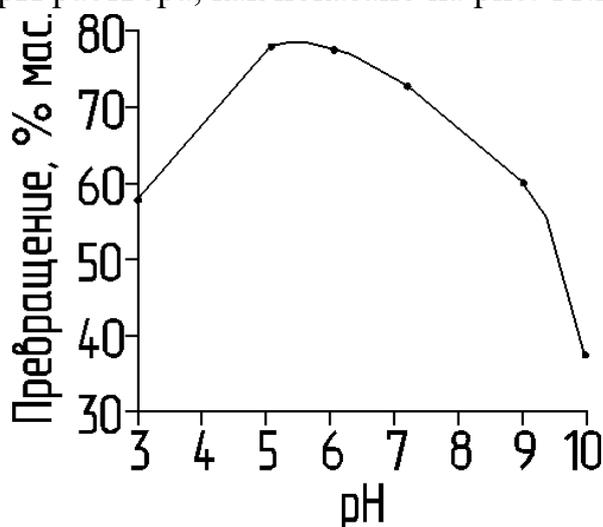


Рис. 11.2 Влияние рН раствора соли пара-молибдат аммония, использованного для пропитки γ - Al_2O_3 на активность алюмо-молибденового катализатора в реакции десульфирования тиофена.

Эти данные показывают, что при синтезе твердых катализаторов пропиткой носителей растворами солей необходимо учитывать структуру как раствора, так и рН растворов солей и подбирать оптимальную температуру и концентрацию растворов.

11.2 Основные методы синтеза катализаторов пропиткой носителей

Часто применяют пропитку в избытке раствора. Для этого предварительно определяют адсорбционное равновесие между раствором равной 5:3 концентрации и носителем. Пропитывающий раствор готовят такой концентрации, чтобы поглощенное по расчету количество солей создавало в готовом катализаторе нужную концентрацию активного компонента.

Для непрерывной пропитки применяют специальные пропиточные машины, в которых к движущейся бесконечной ленте подвешивают специальные корзины с носителем. Корзины опускают на некоторое время в емкость с пропитывающим катализатором, а затем поднимают для стекания раствора. Таким методом получают, например, Ni-катализаторы, нанесенные на Al_2O_3

или активированный уголь, которые применяют в разнообразных процессах восстановления и гидрирования.

При низкой растворимости солей удастся внести нужное количество активных компонентов в носитель только после многократных пропиток. После каждой пропитки солью желательно перевести ее в нерастворимое состояние, чтобы она не вымывалась из носителя. При определении числа пропиток следует учитывать, что многие широкопористые носители быстро насыщаются вводимым компонентом и увеличивать число пропиток здесь нецелесообразно. В случае же микропористых носителей каждая пропитка приводит к некоторому увеличению содержания активных компонентов в катализаторе и полное насыщение долго не наступает. Необходимо также иметь в виду, что с увеличением числа пропиток микропоры могут быть забиты активным компонентом, и не будут участвовать в катализе. В результате в каждом конкретном случае активный компонент наносится до определенного предела, который зависит от размера пор.

Удобным методом приготовления пропиточных катализаторов является пропитка носителя рассчитанным количеством раствора без его избытка. Такой метод особенно приемлем для катализаторов, работающих во внутридиффузионной области.

Для производства небольших количеств катализатора применяют пропитку с упариванием раствора. Этот метод безотходен. По мере упаривания растет концентрация солей в растворе, соли отлагаются в тонком поверхностном слое носителя, что снижает общую активность катализатора, а в некоторых случаях и механическую прочность. Поэтому добиться воспроизводимости с этим методом трудно.

Можно осуществлять пропитку носителя расплавом оксида. Носитель погружают в расплав солей, содержащих активные компоненты в заданном соотношении, перемешивают, извлекают из аппарата и подвергают термической обработке. Таким методом получали катализатор окисления нафталина во фталевый ангидрид, представляющий собой расплав V_2O_5 , нанесенный на корунд ($\alpha-Al_2O_3$).

Если на носитель наносят оксиды, пропитку ведут из раствора нестойких солей: нитратов, формиатов, оксалатов, аммониевых солей, образующих оксиды при разложении. Иногда применяют разлагающиеся кислоты, например хромовую для приготовления хромсодержащих катализаторов. В ряде случаев, например, при получении катализаторов из нерастворимых солей (фосфатов, карбонатов, силикатов и др.) на инертных носителях, комбинируют пропитку и осаждение. Для этого пропитывают носитель растворимой солью осаждаемого металла, сушат его, а затем пропитанный и просушенный носитель, содержащий осаждаемую соль, вводят в раствор осадителя, например фосфата натрия. Гранулы катализатора отфильтровывают, отмывают от растворимых солей и сушат.

Применяют также нанесение одного осадка на другой. Например, гидроксид никеля осаждают аммиаком из раствора нитрата никеля в присутствии суспензии гидратированного оксида алюминия. Осадок фильтруют, тщательно промывают, сушат и прокаливают при 500 °С на воздухе.

Для получения металлических катализаторов на носителях необходимо восстановление оксидов или солей газами (водородом, углеводородами, парами спирта) или восстанавливающим раствором. В первом случае через катализатор, предварительно прокаленный для перевода солей в оксиды, пропускают восстанавливающий газ при повышенной температуре. Процесс часто проводят непосредственно в каталитическом реакторе.

Обезвоженный цеолит пропитывают некоторыми растворимыми органическими или неорганическими соединениями металлов с последующей термической обработкой. Соединения должны разлагаться с выделением металлов при температурах ниже порога стабильности кристаллической решетки цеолита. Для этой цели можно использовать карбонилы или гидрокарбонилы Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Mn, Re, ацетилацетонаты Cr, Cu, Ag, Au, галогениды Ti, Hf, Zr и другие соединения.

При синтезе катализаторов гидроочистки пропиткой носителей различными солями структура активных центров «закладывается» уже в водном растворе солей. При растворении солей в воде катионы и анионы входят в состав полиэдров определенного состава и строения. Эти полиэдры сорбируются на носителе в форме аква-комплексов и закрепляются на поверхности вначале за счет водородных связей, а затем при сушке и прокаливании водородные связи заменяются кристалло-химическими связями ковалентно-ионного характера.

В ходе воздействия на носители с закрепленными аква-комплексами соответствующих ионов металлов изменяется координационное число катиона в составе полиэдра, состав и структура полиэдра, его симметрия и зарядность, способ сочленения, тип расположения в поверхностном слое и состояние полиэдра. В ходе обработки носителя с адсорбированными аква-комплексами могут создаваться новые фазы или модификации. Изменения в составе полиэдров можно контролировать с помощью инструментальных методов, которые были рассмотрены выше, и регулировать их состав и состояние путем изменения внешних параметров, воздействующих на систему. Эти методы в сочетании с теорией катализа полиэдрами позволяют синтезировать катализаторы с заданной активностью и селективностью, с оптимальными эксплуатационными свойствами — прочностью, истираемостью, термостабильностью, устойчивостью к ядам и др.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Синтез катализаторов методом пропитки
2. Стадии пропитки носителей
3. . Влияние температуры пропитки гамма-оксида алюминия раствором

4. Влияние pH раствора соли пара-молибдат аммония, использованного для пропитки γ - Al_2O_3 на активность алюмо-молибденового катализатора в реакции десульфирования тиофена
5. Основные методы синтеза катализаторов пропиткой носителей

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 14 . ПРОМЫШЛЕННЫЕ ШАРИКОВЫЕ И МИКРОСФЕРИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА.

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

Формируемые компетенции: ПК-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 крекинг - один из самых распространенных процессов глубокой переработки нефти. Его основное назначение - производство из тяжелых нефтяных продуктов дополнительных количеств светлых нефтепродуктов. При каталитическом крекинге в реакторе в паровой фазе под воздействием повышенной температуры и катализатора происходит расщепление крупных молекул сырья на более низкомолекулярные углеводороды. Кроме того, происходит перераспределение водорода, изомеризация молекул, образование ароматических углеводородов и кокса, ряд других реакций.

Для каталитического крекинга нефтяных фракций в промышленности используют три типа установок: установки с движущимся слоем шарикового цеолиталюмосиликатного катализатора, с кипящим сквозно-проточным (лифт-реактором) слоем микросферического цеолиталюмосиликатного катализатора.

В процессах используют промотированные катионами редкоземельных элементов алюмосиликатные катализаторы, являющиеся смесью аморфных алюмосиликатов (75-97%) и кристаллического цеолита типа У и его модификаций (3-25%).

На отечественных установках с движущимся слоем шарикового катализатора применяются шариковые катализаторы ЦЕОКАР-2 и др.

Катализатор представляет собой шарики диаметром 2-5 мм. Обычно в катализаторы каталитического крекинга вводят до 10% добавок для связывания оксидов серы в газах регенерации катализатора и промоторов окисления оксида углерода.

Производство шариковых и микросферических цеолиталюмосиликатных катализаторов осуществляют по непрерывной схеме, включающей последовательность нескольких связанных между собой стадий:

- приготовление цеолита в РЗЭУ-форме;
- приготовление растворов жидкого стекла, сернокислого алюминия, водного раствора NH_4NO_3 и серной кислоты;
- синтез ценного алюмосиликазоля и геля;
- синерезис геля и его промывку;
- активацию геля, сушку и прокаливание частиц цеолиталюмосиликатного катализатора

Производят три типа цеолиталюмосиликатных катализаторов:

- низкоглиноземные, содержащие 10—12% мас. Al_2O_3 (необходимо отметить, что в катализаторе фаза оксида алюминия отсутствует, так как все ионы алюминия связаны в ансамбли полиэдров, но для удобства определения состава катализаторов расчет ведется на оксид алюминия),
- среднеглиноземные, содержащие 12—25% мас. Al_2O_3 ,
- высокоглиноземные, содержащие 25—55% мас. Al_2O_3 .

Состав и эксплуатационные свойства цеолиталюмосиликатных катализаторов.

Введение цеолита в состав алюмосиликатной аморфной фазы повышает качество катализаторов: повышает прочность частиц на раздавливание, снижает истираемость, регулирует текстуру, повышает каталитическую активность по превращению сырья и по-

вышается селективность по выходу бензина, газа и кокса. Конверсия сырья может достигать 80—82%, выход бензина до 55% мае, газа — 12% мае. и кокса-до 1,5% мае.

Аморфная фаза, с одной стороны, закрепляет частицы цеолита в своей структуре, а с другой стороны, происходит кристаллохимическое взаимодействие частиц цеолита с алюмосиликазолем, гелем и ксерогелем с созданием активной докристаллической фазы в составе цеолиталюмосиликатных катализаторов.

Термопаростабильность цеолиталюмосиликатных катализаторов повышается после введения в их состав цеолитов в РЗЭУ – форме.

Цеолиталюмосиликатные катализаторы значительно повышают октановое число бензинов, получаемых при каталитическом крекинге нефтяных фракций, повышают содержание в бензинах ароматики и изопарафиновых углеводородов.

Катализаторы современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых при высоких температурах (500 - 800 °С) в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псевдоожигенным слоем катализатора, должны обладать не только высокими активностью, селективностью 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.

Матрица катализаторов крекинга выполняет функции как носителя -поверхности; на которой затем диспергируют основной активный компонент -цеолит и вспомогательные добавки, так и слабого кислотного катализатора предварительного (первичного) крекирования высокомолекулярного исходного нефтяного сырья. В качестве материала матрицы современных катализаторов крекинга преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающей доступ для крупных молекул крекируемого сырья.

Аморфные алюмосиликаты являлись основными промышленными катализаторами крекинга до разработки цеолитсодержащих катализаторов. Аморфные алюмосиликаты обладают ионнообменными свойствами, а для придания каталитической активности обрабатывают их раствором сернокислого алюминия для замещения катионов Na^+ на Al^{3+} . Высушенные и прокаленные аморфные алюмосиликаты проявляют протонную и апротонную кислотности. При этом по мере повышения температуры прокаливания происходит превращение протонных кислотных центров в апротонные.

Активным компонентом катализаторов крекинга является цеолит, который осуществляет вторичные каталитические превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

В настоящее время насчитывается несколько десятков разновидностей природных и синтетических цеолитов, отличающихся структурой, типом катионов Me, силикатным модулем и числом молекул кристаллизационной воды. Структура цеолитов характеризуется наличием большого числа полостей, соединенных между собой окнами, или микроканалами, размеры которых сравнимы с размерами реагирующих молекул. Обычно полости имеют больший диаметр, чем каналы (или окна). Например, в цеолите типа шабазит имеется $3 \cdot 10^{20}$ полостей диаметром 11,4А, в каждую полость которого может вестись 24 молекулы воды. Диаметр окон шабазита составляет 4,9 А. При нагреве цеолита вода удаляется, и образуется ячеистая структура. Удельная поверхность цеолитов достигает 700 - 1000 м²/г. Обезвоженные цеолиты способны избирательно адсорбировать молекулы различных веществ в зависимости от размеров каналов.

Вспомогательные добавки улучшают или придают некоторые специфические физико-химические и механические свойства цеолитсодержащих алюмосиликатных катали-

затов (ЦСК) крекинга. ЦСК без вспомогательных добавок не могут полностью удовлетворять всему комплексу требований, предъявляемых к современным промышленным катализаторам крекинга. Так, матрица и активный компонент - цеолит, входящий в состав ЦСК, обладают только кислотной активностью, в то время как для организации интенсивной регенерации закоксованного катализатора требуется наличие металлических центров, катализирующих реакции окислительно-восстановительного типа. Современные и перспективные процессы каталитического крекинга требуют улучшения и оптимизации дополнительно таких свойств ЦСК, как износостойкость, механическая прочность, текучесть, стойкость к отравляющему воздействию металлов сырья и т.д., а также тех свойств, которые обеспечивают экологическую чистоту газовых выбросов в атмосферу.

В качестве промоторов интенсифицирующих регенерацию закоксованного катализатора, применяют чаще всего платину, нанесенную в малых концентрациях (< 0,1 % масс.) либо непосредственно на ЦСК, или на окись алюминия с использованием как самостоятельной добавки к ЦСК.

Применение промоторов окисления на основе Pt позволяет значительно повысить полноту и скорость сгорания кокса катализатора и, что не менее важно, существенно понизить содержание монооксида углерода в газах регенерации, тем самым предотвратить неконтролируемое загорание СО над слоем катализатора в регенераторе, приводящее к прогару циклонов, котлов-утилизаторов и другого оборудования (из отечественных промоторов окисления можно отметить КО-4, КО -9, Оксипром-1 и Оксипром-2);

Для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на ЦСК в последние годы весьма эффективно применяют технологию каталитического крекинга с подачей в сырье специальных пассиваторов металлов, представляющих собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фосфора или олова. Сущность эффекта пассивации заключается в переводе металлов, осадившихся на катализаторе, в неактивное (пассивное) состояние, например, в результате образования соединения типа шпинели. Пассивирующий агент вводят в сырье в виде водо- или маслорастворимой добавки. Подача пассиваторов резко снижает выход кокса и водорода, увеличивает выход бензина и производительность установки.

В последние годы внедряется ЦСК с твердой добавкой - ловушкой ванадия и никеля, содержащей оксиды Са, Mg, титанат бария и др., адсорбирующие в 6—10 раз больше металлов, чем сам катализатор;

При каталитическом крекинге негидроочищенного сырья образуются (в регенераторе) оксиды серы и азота, отравляющие атмосферу. В связи с возросшими требованиями к экологической безопасности промышленных процессов исключительно актуальной становится проблема улавливания вредных компонентов газовых выбросов. Если в состав ЦСК ввести твердую добавку MgO или CaO, то такой катализатор становится переносчиком оксидов серы из регенератора в реактор.

Образующийся сероводород, выводимый из реактора вместе с продуктами крекинга, будет извлекаться затем из газов аминной очисткой.

Для повышения механической прочности ЦСК в состав аморфной матрицы дополнительно вводят тонкодисперсную окись алюминия (α -форму). Кроме того, для снижения потерь катализатора от испарения и уменьшения коррозии аппаратуры в системах катализатора в циркулирующий катализатор вводят смазывающие порошки из смеси окиси магния, карбоната и фосфата кальция, иногда титаната бария. Эти добавки взаимодействуют при высокой температуре с поверхностью катализатора, в результате чего на ней образуется глянec, способствующий снижению истирания.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Типы цеолиталюмосиликатных катализаторов
2. Состав и эксплуатационные свойства цеолиталюмосиликатных катализаторов

3. Аморфная фаза
4. Термостабильность цеолитомосиликатных катализаторов
5. Катализаторы современных крупнотоннажных процессов

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 15 . КАТАЛИЗАТОР КМЦР.

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

Формируемые компетенции: ПК-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

Выпускаемый в настоящее время отечественной промышленностью микросферический цеолитсодержащий катализатор КМЦР с редкоземельными элементами имеет в равновесном состоянии индекс каталитической активности, равный 46% (масс). В оптимальных условиях на опытной установке использование равновесного катализатора КМЦР позволяет обеспечить выход бензина при переработке сернистых вакуумных дистиллятов 41—45% (масс.) и 47—51% (масс.) из малосернистых вакуумных дистиллятов.

Перспективный катализатор, предназначенный для внедрения на установках каталитического крекинга в прямоточном лифт-реакторе, согласно результатам исследований, обусловит дальнейшее повышение выхода бензина на 2—6 % (масс.) при одновременном снижении расхода катализатора за счет улучшенной износостойкости и повышенной насыпной плотности. С точки зрения улучшения регенерации, охраны окружающей среды и снижения энергетических затрат установок крекинга важное значение имеют новые модификации катализаторов КМЦР, способствующие дожигу СО в СО₂ и адсорбирующие SO₂ и S₀₃ в регенераторе с последующим их превращением в H₂S в реакторе при контакте с углеводородным сырьем.

Микросферические цеолиталюмосиликатные катализаторы применяются для установок каталитического крекинга нефтяных фракций и мазута с псевдоожиженным слоем катализатора или в сквозно-проточном реакторе (лифт-реакторе). Цеолит в этих катализаторах находится в РЗЭУ-форме, что повышает его термостабильность, активность и селективность. Он обладает также пониженной коксовой нагрузкой и пониженной истираемостью. Эти катализаторы получают золь-гель методом или путем смешения кремнезоля и гидроксида алюминия в соответствующем соотношении. Катализаторы получают, как и шарики новые: мало-, средне- и высокоглиноземные.

В промышленности катализаторные фабрики работают по золь-гель методу. Однако получает развитие и кремнезольный метод, особенно при приготовлении высокоглиноземных цеолиталюмосиликатных катализаторов. В этом методе золь кремневой кислоты получают путем ионного обмена жидкого стекла с ионами Н⁺ катионитной смолы. За тем смешивают активный гамма-оксид алюминия и цеолит в РЗЭД-форме с кремнезолью и путем распылительной сушки и прокаливания получают пылевидный цеолиталюмосиликатный катализатор. В этом способе не получают микросферы, а получают частички разной формы, что повышает их способность к истиранию. Такой катализатор обладает повышенными абразивными свойствами.

В золь-гель методе производство катализатора включает три основных блока сырьевой, формовочно-промывочный и сушильно-прокалочный.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Что такое КМЦР
2. Перспективные катализаторы
3. Микросферические цеолиталюмосиликатные катализаторы

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 16 . ТРЕБОВАНИЯ К КАТАЛИЗАТОРУ.

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

Формируемые компетенции: ПК-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 основании изложенной технологии катализатор крекинга должен отвечать ряду требований:

- 1) обладать высокой активностью и селективностью, т.е. должен обеспечивать значительную степень превращения сырья в высокооктановый бензин;
- 2) должен иметь низкую скорость дезактивации и обладать способностью к полной регенерации без потери активности;
- 3) сохранять стабильность при высокотемпературной регенерации. Кроме того, катализатор не должен образовывать слишком много кокса. Для крекинга в кипящем слое важна также механическая прочность на истирание;
- 4) катализатор должен быть устойчив к отравлению ядами.

Кроме органических соединений азота и серы, содержащихся в нефтях и отравляющих катализатор, в нефтях некоторых месторождений содержатся также металлоорганические соединения Ni, Fe и V, которые отлагаются на поверхности катализатора, отравляют основную реакцию крекинга и способствуют образованию газа и кокса. При регенерации эти металлы катализируют реакцию сгорания кокса до CO_2 , а не до CO , что приводит к нежелательным тепловым эффектам. При значительном содержании металлов в сырье приходится подвергать его специальной гидродеметаллизации на катализаторах гидроочистки. В новых установках каталитического крекинга большое внимание уделяется как тщательной очистке сырья от серо- и азотсодержащих соединений и металлов, так и удалению SO_2 , NO_x , CO из газов регенерации.

Цеолитсодержащие катализаторы обладают рядом преимуществ по сравнению с аморфными алюмосиликатами:

- 1) цеолиты отличаются более высокой активностью;
- 2) они обладают исключительно высокой селективностью; при одинаковой степени превращения бензины, полученные на цеолитных катализаторах, отличаются более высоким содержанием олефинов и ароматических углеводородов;
- 3) степень превращения на цеолитах за один проход при том же времени контакта выше, а превращение не сопровождается глубоким крекингом (с образованием газа и кокса);
- 4) стабильность цеолитов выше; цеолитсодержащие катализаторы менее чувствительны к примесям металлов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Катализатор крекинга должен отвечать ряду требований
2. Цеолитсодержащие катализаторы

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 17. ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМОМОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА.

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

Формируемые компетенции: ПК-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

Алюмомолибденовый катализатор синтезируют нанесением парамолибдата аммония на поверхность частиц γ - Al_2O_3 из водного раствора заданной концентрации. Предварительно увлажненные частицы γ - Al_2O_3 помещают в емкость и заливают их водным раствором парамолибдата аммония. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение суток для обеспечения полноты пропитки. Раствор сливают, носитель с сорбированным парамолибдатом аммония промывают водой, сушат и прокаливают. Оптимально нужно поддерживать для раствора соли рН в пределах 3,9-5,0. В этом растворе равновесие диссоциации парамолибдат-иона сдвинуто в сторону $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - тетраэдров. В то же время решетка частиц парамолибдат-иона построена из сочетания октаэдров $[\text{MoO}_6]^{6-}$. присутствие оксида алюминия в растворе соли также сдвигает равновесие процесса распада парамолибдата в сторону $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - тетраэдров..

Сорбция ионов гидросилированных тетраэдров и октаэдров происходит на ОН-группах носителя, и это отражает создание $[\text{MoO}_4]^{2-}$ и $[\text{MoO}_6]^{6-}$ -полиэдров на γ - Al_2O_3 при его последующем прогреве. С повышением концентрации соли в растворе меняется соотношение этих полиэдров на поверхности катализатора, как показано на рисунке 15.1.

Из рисунка 15.1 следует, что с повышением содержания соединений молибдена на оксиде алюминия в катализаторе концентрация $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -тетраэдров на поверхности Al-Mo-O катализатора снижается, а $[\text{MoO}_6]^{6-}$ -октаэдров растет. Количество MoO_3 , связанного с γ - Al_2O_3 в форме связанных друг другом ансамблей полиэдров $\{\text{MoO}_4^* \text{AlO}_4\}$, $\{\text{MoO}_4^* \text{AlO}_6\}$, $\{\text{MoO}_6^* \text{AlO}_6\}$, растет с повышением числа ОН-групп на поверхности гамма-оксида алюминия.

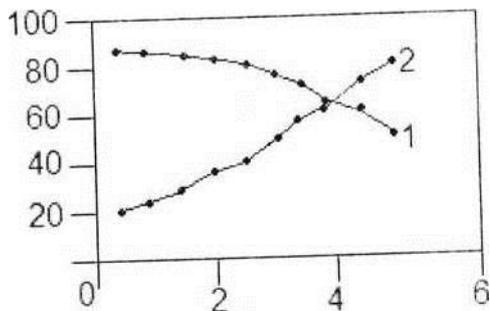


Рис. 15.1. Влияние концентрации соли Cs в расчете на оксид MoO_3 на количество $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -тетраэдров (1) и $[\text{MoO}_6]^{6-}$ - октаэдров (2) на поверхности алюмомолибденового катализатора, прокаленной при $T=773\text{ K}$

Носитель нанесенной солью парамолибдата аммония необходимо прокаливать при температуре не выше 773 K . При такой температуре прогрева катализатора $[\text{MoO}_4]^{2-}$ тетраэдры располагаются в основном в поверхностном слое, а при более высоких температурах прокаливания катализатора они располагаются уже и в его объеме. Степень окисления ионов молибдена в полиэдрах после прокаливания катализатора равна +6. В объемной фазе появляется также новое соединение $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Структура решетки алюмомолибденового катализатора может быть определена по данным ИК-спектроскопии, как показано ниже.

Полосу поглощения с частотой колебания 800 см^{-1} относят к колебаниям связей в $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - тетраэдре, располагающихся в поверхностном слое; а с частотой колебаний $815-930\text{ см}^{-1}$ — к колебаниям связей в тетраэдре, располагающемся в объеме катализатора; с частотой колебаний 900 см^{-1} - к колебаниям связей в $[\text{AlO}_6]^{6-}$ - октаэдре.

При совместном осаждении на $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидрогелей Mo и Co из водных растворов обнаружен синергетический эффект взаимодействия аква-полиэдров на поверхности носителя. В присутствии $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - тетраэдров на поверхности повышается количество $[\text{CoO}_6]^{6-}$ - октаэдров. Это, возможно, связано со стабилизацией $[\text{CoO}_6]^{6-}$ - октаэдров молибдена кислородными тетраэдрами..

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Требования к которым должен отвечать катализатор
2. Алюмомолибденовый катализатор
3. Влияние концентрации соли Cs в расчете на оксид MoO_3 на количество $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - тетраэдров (1) и $[\text{MoO}_6]^{6-}$ - октаэдров (2) на поверхности алюмомолибденового катализатора, прокаленной при $T=773\text{ K}$
4. Носитель нанесенной солью парамолибдата аммония

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 18. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ.

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

Формируемые компетенции: ПК-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, радиочастотные, 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 замерить 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. Прин-

цип 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 мономолекулярного слоя и радиус действия поверхностных сил очень мал, а потому адсорбироваться могут только те молекулы, которые ударяются о чистую поверхность. Молекулы, ударяющиеся об уже адсорбированные молекулы, упруго отражаются и 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, помещенные 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 РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: «Гилем», 2002. – 671 с.
2. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа / С.А. Ахметов, М.Х. Ишмияров, А.П. Веревкин и др. – М.: Химия, 2005. – 736 с.
3. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев и др. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.
4. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. – 334 с.
5. Переверзев А.Н. Технология нефти и газа. Уч. пособие. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2005. - 143 с.

Дополнительная литература:

1. Справочник нефтепереработчика / Под редакцией Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко, М.Г. Рудина. - Л.: Химия, 1986.- 648 с.
2. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии / А.И. Скобло, Ю.К. Молоканов, А.И. Владимиров, В.А. Щелкунов. - М.: Недра, 2000.- 677 с.
3. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. - М.: изд-во "Техника", 2001.- 384 с.
4. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. - Л.: Химия, 1985. – 408 с.
5. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
6. Капустин В.М., Кукес С.Г., Бертолусини Р.Г. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. - М.: Химия, 1995. – 304 с.
7. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. - М.: Химия, 1987.- 224 с.

