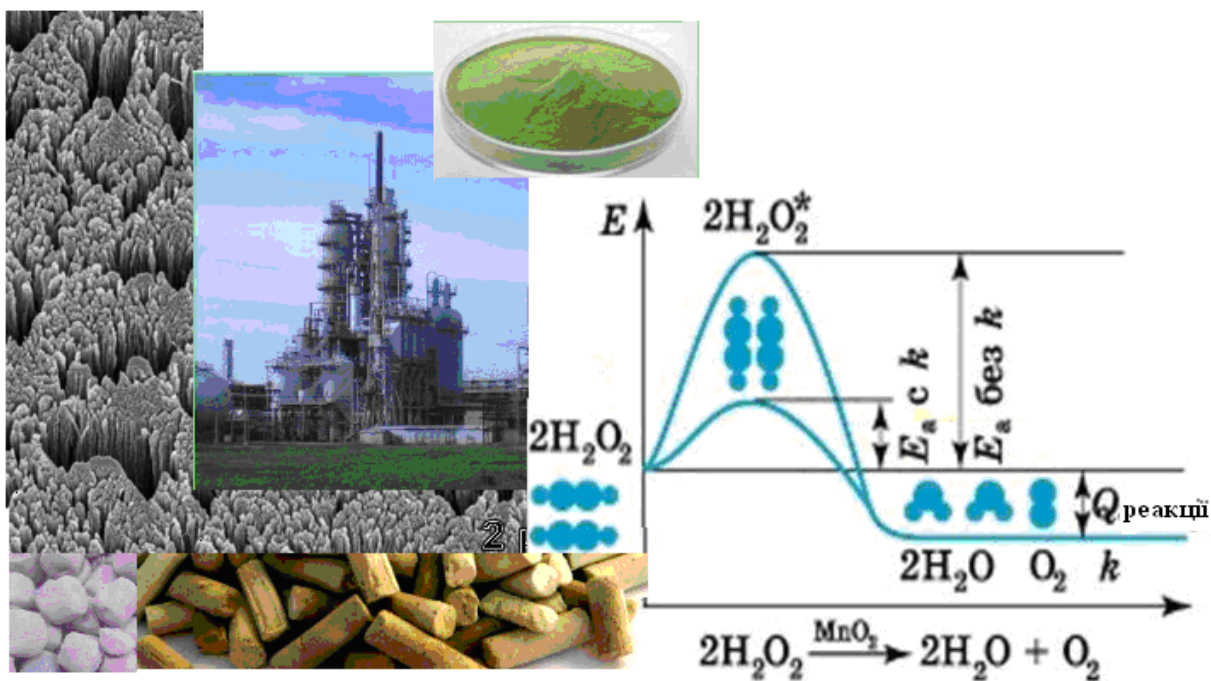




Я.М. Черненко
М.Д. Волошин
Л.П. Ларичева

КАТАЛІЗАТОРИ ТА СОРБЕНТИ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Дніпровський державний технічний університет
(ДДТУ)

Я. М. Черненко
М. Д. Волошин
Л. П. Ларичева

КАТАЛІЗАТОРИ ТА СОРБЕНТИ

Навчальний посібник

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів*

Кам'янське
«ДДТУ»
2017

УДК 66.01
ББК 35
Ч

Рецензенти:

- І. М. Астрелін** – д-р технічних наук, професор, декан хіміко-технологічного факультету НТУУ «КПІ ім. Сікорського»;
- Г. С. Столяренко** – д-р технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної науки університету;
- І. М. Рищенко** – д-р технології та водоочищення Черкаського державного технологічного університету, професор, професор кафедри загальної та неорганічної хімії Харківського національного державного політехнічного університету.

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
(лист №1/11- 4730 від 17.05.2017)

Черненко Я. М.

- Ч Каталізатори та сорбенти : навч. посібник / Я. М. Черненко, М. Д. Волошин, Л. П. Ларичева. — Кам'янське : ДДТУ, 2017. — 317 с.

Навчальний посібник містить теоретичні основи виготовлення та використання каталітичних процесів у виробництві неорганічних речовин. В посібнику надані приклади і задачі з технології виготовлення контактних мас, окислення аміаку та двооксиду сірки, контактної очистки газових викидів, іонобмінної очистки.

Посібник може бути використаний при підготовці фахівців за другим освітнім рівнем підготовки — магістрів.

УДК 66.01
ББК 35

ISBN

© Я. М. Черненко,
М. Д. Волошин,
Л. П. Ларичева, 2017
© ДДТУ, 2017

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНИЙ КУРС	10
1. Розвиток каталізу і загальні відомості про каталіз і каталізатори	10
1.1. Виникнення і розвиток каталізу	10
1.2. Роль і місце каталітичного процесу в технологічній схемі виробництва	13
2. Сутність технологічних процесів виробництва каталізаторів	15
2.1. Класифікація каталізаторів	15
2.2. Вплив технологічних параметрів на швидкість каталітичних процесів	28
2.3. Вплив хімічного складу і структури каталізаторів на їхні каталітичні властивості	31
2.4. Види каталітичних процесів	36
3. Загальні закономірності підбору адсорбентів і каталізаторів	40
3.1. Основні вимоги до промислових контактних мас	40
3.2. Склад контактних мас	43
3.3. Оптимальна пориста структура каталізаторів	46
3.4. Отруєння каталізаторів	50
3.5. Регенерація контактних мас	52
4. Промисловий каталіз	54
4.1. Класифікація каталітичних процесів	54
4.2. Основні типи реакторів	57
5. Виробництво каталізаторів	61
5.1. Етапи виробництва контактних мас	61
5.2. Осаджені контактні маси, технологічна схема отримання	63
5.3. Виробництво алюмосилікатних каталізаторів	66
6. Приготування каталізаторів методом плавлення початкових складових	74
6.1. Загальні відомості про плавлені каталізатори	74

6.2.	Платиновий сітчастий каталізатор окислення аміаку	75
6.3.	Каталізатори очищення відхідних газів від оксидів азоту	77
6.4.	Залізні каталізатори синтезу аміаку	84
6.5.	Скелетні каталізатори	87
7.	Каталізатори на основі природних глин, цеолітів, іонообмінних смол	90
7.1.	Природні каталізатори та їх активація	91
7.2.	Цеолітові каталізатори	92
7.3.	Іонообмінні смоли-іоніти	95
7.4.	Сольові, кислотні, оксидні промислові каталізатори	111
8.	Аналіз роботи каталізаторів і активних сорбентів на стадіях виробництва водню і синтез-газу	116
8.1.	Методи інтенсифікації роботи каталізаторів гідрування сірчаних сполук	116
8.2.	Каталітичний риформінг природного газу. Оптимізація роботи трубчастої печі	120
8.3.	Особливості експлуатації низькотемпературних каталізаторів в процесі парової конверсії монооксиду вуглецю	127
8.4.	Кінетика конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою	130
8.5.	Каталізатори синтезу аміаку	136
8.6.	Застосування нових каталізаторів	151
8.7.	Умови роботи промислових каталізаторів	153
9.	Застосування селективного каталізу для очистки викидних газів від оксидів азоту	155
9.1.	Каталізатори, їх характеристика. Кінетика і механізм реакцій перетворення оксидів азоту	155
9.2.	Термодінаміка реакцій перетворення оксидів азоту	158
9.3.	Відновлення каталізатора воднем. Кінетичні закономірності та роль параметрів технологічного режиму	160

9.4.	Відновлення каталізатора аміаком. Дослідження каталітичних властивостей	162
9.5.	Типи реакторів та їх удосконалення	164
10.	Аналіз способів виготовлення та експлуатації цементних каталізаторів	167
10.1.	Цементні каталізатори конверсії вуглеводних газів	167
10.2.	Каталізатори процесів конверсії монооксиду вуглецю, синтезу метанолу, переробки сірко-вмісних газів	174
10.3.	Каталізатори синтезу і окислення аміаку	180
11.	Перспективи розвитку технологій виробництва каталізаторів	183
11.1.	Оптимізація виробництва залізохромового каталізатора СТК-1	183
11.2.	Просочування кераміки в технології каталізаторів щільникової структури	186
11.3.	Гідроструйні технології виробництва каталізаторів	193
11.4.	Водоструйна різка носіїв каталізаторів	194
11.5.	Механохімічна активація каталізаторів струмами рідини високого тиску	196
12.	Регенерація каталізаторів та сорбентів	199
12.1.	Регенерація активного вугілля після адсорбції органічних речовин	199
12.2.	Регенерація каталізатора АПК-2 в ультразвуковому полі	202
12.3.	Вилучення нікелю з відпрацьованих алюмонікелевих каталізаторів	204
13.	Ферменти	207
13.1.	Поняття, хімічна природа та будова ферментів	207
13.2.	Механізм дії ферментів	210
13.3.	Застосування ферментів	212

РОЗДІЛ 2. ПРАКТИЧНИЙ КУРС	215
1. Особливості розрахунку каталітичних реакторів	215
1.1. Зовнішня дифузія	215
1.2. Область хімічної кінетики	216
1.3. Область внутрішньої дифузії	217
2. Кінетичні розрахунки гетерогенно-каталітичних процесів	219
2.1. Розрахунок контактного апарату окислення SO ₂ до SO ₃	219
2.2. Розрахунки високотемпературної конверсії в процесах синтезу аміаку	239
2.3. Розрахунок каталізаторів контактного відділення конверсії аміаку у виробництві нітратної кислоти	264
2.4. Розрахунки каталізаторів у процесах очищення шкідливих речовин	273
2.5. Розрахунок сорбційних та іонообмінних процесів	283
Задачі для самостійного рішення	301
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ	311
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК	306

ВСТУП

У створенні сучасних хімічних технологій основне місце належить унікальному явищу природи — каталізу. Відомо, що 80—85 % промислових процесів, на частку яких припадає 70 % валової хімічної продукції України, ґрунтується безпосередньо на цьому явищі. Майже 200 років тому в науці вперше було сформульоване поняття каталізу. Майже два тисячоліття алхіміки шукали так званий «філософський камінь», який легко міг би перетворювати прості метали на шляхетні. Фактично, це був пошук каталізатора для ядерних перетворень. Слід зазначити, що сам термін «каталіз» з іншим тлумаченням (розчинення, звільнення) з'явився ще наприкінці XVI століття в роботах відомого німецького лікаря та алхіміка Андреаса Лібавія. Новий зміст поняття «каталіз» у 1835 році виклав барон Йєнс-Якоб Берцеліус, глава європейських хіміків.

Технічний прогрес у хімічній, нафтохімічній, нафтопереробній та інших галузях промисловості пов'язаний із застосуванням каталізаторів. Вони дозволяють в значній мірі знизити собівартість продукції і, як правило, покращують її якість. Виробництво каталізаторів стало самостійною галуззю промисловості, що швидко розвивається, і має потужний контроль за якістю продукції. В ній розробляються сотні нових каталізаторів, а загальна кількість видів каталізаторів перетнула тисячний рубіж.

Велике значення в житті сучасного суспільства мають такі продукти хімічної промисловості, як сульфатна кислота, аміак та нітратна кислота. Майже всі галузі народного господарства застосовують ці речовини або інші хімічні сполуки, отримані за їх допомогою.

Перспективи розвитку промисловості в галузі неорганічних речовин визначаються технічними і економічними факторами: рівнем технічних рішень, досягнутих науково-дослідними і проектними організаціями; обсягами виявлених потреб народного господарства в добривах і речовинах для промислової переробки; необхідністю вилучення з експлуатації морально застарілих технологій, що характеризуються малопродуктивним і сильно зношеним устаткуванням; обсягами наданих для цих цілей капітальних вкладень.

Розробка і впровадження агрегатів великої одиничної потужності — це не просте збільшення масштабів апаратури і машин, а створення принципово нових технологій та агрегатів з підвищеними вимогами до продуктивності та надійності їх роботи, з новими рівнями контролю і керування, а також знань і професійної підготовки обслуговуючого персоналу. Вирішення вказаних проблем, а також дослідження в області створення нових каталізаторів на найближчі роки мають стати основою науково-технічних програм у технології неорганічних речовин.

На сучасному етапі поставлено важливу задачу — створити нові хімічні процеси з високоефективними каталітичними системами, які здатні забезпечити значне прискорення хімічних реакцій. Можливість прискорення хімічних реакцій в необхідному напрямку без зайвих витрат енергії і без витрати самих речовин каталізатора надають каталізатору велику практичну значність.

За допомогою каталізу вирішуються важливі та значущі задачі, які стоять перед технологіями неорганічних речовин. Більш ніж 80 % нафти переробляється з використанням каталітичних процесів. Без каталізаторів не можливе проведення великої кількості процесів органічного синтезу. В останні роки каталізатори стали застосовувати для вирішення енергетичних і екологічних проблем, таких як створення паливних елементів, очистка газів промислових виробництв, вихлопних газів автомобілів тощо.

Перевага каталітичних процесів, наприклад, очистки полягає в тому, що вони компактні, високопотужні, стабільно забезпечують високу ступінь протікання процесу. При цьому шкідливі компоненти перетворюються в нешкідливі, або легко виділяються із газової суміші.

Каталіз є основним засобом здійснення хімічних перетворень у природі й у практичній діяльності людини. Його можна визначити як прискорення хімічних реакцій під впливом речовин — каталізаторів, що вступають у проміжну хімічну взаємодію з реагуючими речовинами, але не входять до складу продуктів і регенеруються після кожного циклу взаємодій. Застосування ката-

лізатора дозволяє збільшувати швидкість хімічних реакцій від незмірно малих величин до надзвичайно великих і, що ще важливіше, направляти хімічні реакції у бік утворення визначеного, бажаного продукту з ряду можливих. Каталіз може бути використаний для прискорення всіх термодинамічно дозволених реакцій без витрати, як зазначалося вище, зайвої енергії і самого каталізатора. Усе це пояснює надзвичайне поширення каталізу у промисловості.

Розвиток науки і техніки в області каталізу йде в наступних напрямках:

- розширення асортименту промислових каталізаторів внаслідок необхідності впровадження каталітичних процесів одержання нових продуктів;
- заміна каталізаторів на більш активні і більш селективні;
- зниження змісту дорогоцінних металів у твердих каталізаторах шляхом заміни їх на дешеві компоненти;
- розвиток і поширення ферментативного каталізу;
- подальший розвиток теорії каталізу, що дозволяє прогнозувати створення нових високоефективних каталізаторів і удосконалювання техніки і технології каталітичних процесів;
- удосконалювання техніки і технології виробництва промислових каталізаторів.

Історія розвитку науки про каталіз переконує, що потенціал зазначеного процесу далеко не вичерпаний. У найближчій перспективі каталіз буде покликаний здійснити переорієнтацію всієї хімічної промисловості через тотальне виснаження природних ресурсів і необхідність створення нових ресурсозберігаючих технологій.

У навчальному посібнику наведені теоретичні основи каталітичних процесів виробництва неорганічних речовин, виготовлення каталізаторів, наведені приклади розрахунків з технології виготовлення контактних мас, окислення аміаку та двооксиду сірки, контактної очистки газових викидів, іонобмінної очистки.

Основною метою навчального посібника є надання студентам теоретичних знань у галузі каталізу, навичок інженерних розрахунків у технології виробництва та застосування каталізаторів.

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНИЙ КУРС

1. РОЗВИТОК КАТАЛІЗУ І ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КАТАЛІЗ І КАТАЛІЗАТОРИ

1.1. Виникнення і розвиток каталізу

Першим випадком свідомого застосування каталізаторів було утворення етилового ефіру із спирту за допомогою сульфатної кислоти, відкрите в VIII ст. Перше промислове дослідження каталітичного процесу здійснено в 1746 р. в нітрозному (камерному) способі виробництва сульфатної кислоти. А у 1806 р. французькі хіміки Н. Клеман і Ш. Дезорм відкрили каталітичну дію оксидів азоту на окислення сірчастого газу в камерному процесі отримання сульфатної кислоти. В 1811 р. російський хімік К. С. Кирхгоф відкрив, що розбавлені кислоти здатні викликати перетворення крохмалю на цукор (глюкозу); у 1814 р. ним же було встановлено, що цю реакцію може каталізувати діастаза з ячмінного солоду. Так почалося вивчення біологічних каталізаторів — ферментів. У 1818 р. французький хімік Л. Тенар встановив, що велике число твердих тіл надає прискорюючу дію на процес розкладання розчинів перекису водню, а англійський хімік Г. Деві відкрив здатність пари спирту і ефіру окислюватися киснем на платині. У 1822 р. німецький хімік І. Деберейнер встановив, що водень і кисень з'єднуються на платині при звичайній температурі. За цим відбулося відкриття і ряду інших прикладів різкої позитивної дії речовин на швидкість або виникнення хімічних реакцій. Це привело до виділення особливої групи явищ, названих німецьким хіміком Е. Мічерліхом контактними (1833 р.) і шведським хіміком І. Берцеліусом — каталітичними (1835 р.). В 1831 р. Філіпс запатентував використання платини для окислення двооксиду сірки.

Надалі було відкрите велике число каталітичних реакцій, і за останніх 50 років каталіз став провідним методом здійснення хімічних реакцій в промисловості. Застосування каталізаторів дозволяє проводити хімічні перетворення з високими швидкостями при невеликих температурах — більшість промислових каталітичних процесів без каталізаторів взагалі не могли б бути реалізованими. Підбираючи каталізатори, можна змінювати напрям хімічних перетворень. Застосування стереоспецифічних каталізаторів дозволяє регулювати і будову кінцевих продуктів, наприклад полімерів. За допомогою каталізаторів на початку ХХ ст. була вирішена проблема фіксації азоту повітря. Промоутовані залізні і інші каталізатори дозволили здолати хімічну інертність елементарного азоту і здійснити синтез аміаку. Одночасно був розроблений каталітичний метод отримання нітратної кислоти шляхом окислення аміаку на платинових сітках. На каталітичних реакціях ґрунтуються сучасні методи отримання водню з природного газу. Каталітичні методи займають пануюче положення і в технології нафтопереробки. Особливо велику роль грають каталітичні методи в здійсненні процесів органічного синтезу. Сотні мільйонів тонн високоякісного моторного палива виробляються за допомогою каталітичних реакцій крекінгу, гідрокрекінгу, риформінгу, циклізації й ізомеризації вуглеводнів нафти. За допомогою багатоконпонентного окисного каталізатора Лебедева вперше в світі було розроблене і реалізоване виробництво синтетичного каучуку, засноване на перетворенні етилового спирту на дивініл. Каталітичні методи використовуються для одержання переважної більшості продуктів нафтохімічного синтезу: розчинників, ароматичних вуглеводнів, мономерів для виробництва синтетичних каучуків, синтетичних волокон й інших полімерних матеріалів. Каталізатори широко використовуються і для полімеризації.

Найважливіші великомасштабні хімічні виробництва базуються на використанні каталізаторів в найвідповідальніших процесах (синтез аміаку, окиснення NH_3 , тощо) неорганічного синтезу.

Самими великотоннажними каталізаторами є алюмосилікати. Їх широко застосовують в каталітичній переробці нафтопродуктів (отримання легкокиплячих фракцій). Подальша каталітична переробка вуглеводнів на металевих і оксидних каталізаторах дозволяє одержувати напівпродукти, необхідні у виробництві предметів народного споживання.

Каталіз грає провідну роль у хімічних перетвореннях в живій природі. Майже всі реакції в живих організмах відбуваються лише завдяки участі біологічних каталізаторів з достатньою для організму швидкістю. В живих організмах хімічні процеси каталізуються особливими речовинами (біокаталізаторами), які називаються ферментами або ензімами. Усі ферменти мають свої особливості функціонування, проте можна виділити загальні властивості для всіх них:

- 1) каталізують лише енергетично можливі реакції;
- 2) прискорюють як пряму, так і зворотну реакцію, але не змінюють напрямку хімічної рівноваги;
- 3) у ході реакції не змінюються та не входять до складу кінцевого продукту;
- 4) мають високу специфічність дії (здатність каталізувати перетворення однієї або групи подібних молекул);
- 5) значно більш ефективні, ніж звичайні небіологічні каталізатори — кожна молекула ферменту може виконувати від декількох тисяч до мільйонів «операцій» за секунду та прискорювати реакції у мільйони і мільярди разів;
- 6) діють у відносно м'яких умовах (фізіологічних значеннях рН, температури, нормальному атмосферному тиску);
- 7) є каталізаторами, активність яких може бути регульована, тобто збільшена або зменшена.

Біологічні каталізатори часто містять атоми перехідних елементів. За деякими властивостями ферменти перевершують промислові каталізатори. Провідними вченими ведуться дослідження нових типів складних синтетичних каталізаторів — комплекс-

них сполук, органічних напівпровідників, полімерів, що характеризуються простішим складом в порівнянні з ферментами.

Каталітичні процеси грають важливу роль у виробництві миючих засобів, фарбників, лікарських засобів.

Велике значення в житті сучасного суспільства мають такі продукти хімічної промисловості, як аміак, сульфатна та нітратна кислоти. Майже всі галузі народного господарства споживають ці речовини лише завдяки відкриттю відповідних каталізаторів і розробці методів їх застосування:

- виробництво сульфатної кислоти (H_2SO_4) засноване на застосуванні таких каталізаторів як платина (Pt); оксиду ванадію (V_2O_5) з сульфатами лужного металу; оксиду заліза (Fe_2O_3);

- аміаку (NH_3) – Pt в сплаві з Pd, Rh, Co_2O_4 , $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$

- аміаку – Fe з промоторами (K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO).

Застосовуючи різні каталізатори та змінюючи параметри технологічного режиму, з однієї і тієї ж сировини одержують різноманітні продукти з різними властивостями.

Великі перспективи відкриває вживання багатокomпонентних поліфункціональних каталізаторів, які дали можливість одночасно прискорити декілька необхідних в даному процесі реакцій (одночасне отримання бутадієну і дегідратація етилового спирту).

У майбутньому повномасштабним процесом буде каталітичне спалювання палива, яке різко понизить витрату палива і дозволить зменшити забруднення атмосфери опалювальними газами.

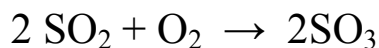
1.2. Роль і місце каталітичного процесу в технологічній схемі виробництва

Виробництва, в яких одна або декілька хімічних реакцій відбуваються за участі каталізаторів, називають каталітичними. Типова схема каталітичного виробництва орієнтовно може бути представлена наступною послідовністю операцій і процесів:

1. Первинна переробка сировини з отриманням основних реагентів для каталітичного процесу.
2. Очищення реакційної суміші від домішок, що засмічують (пил) або отруюють (отрути) каталізатор.
3. Завантаження реагентів у реактори.
4. Підігрів реагентів до температури каталізу.
5. Каталіз, що супроводжується підведенням або відведенням тепла.
6. Переробка продуктів каталізу в цільові продукти.

Розглянемо послідовно кожну операцію на прикладі виробництва сульфатної кислоти контактним способом.

Перша операція — первинна переробка сировини. Це випалення колчедану в потоці повітря або спалювання сірки за реакцією:



з отриманням газу, що містить 7...10 % SO_2 , 8...11 % O_2 , N_2 і незначну кількість водяної пари, недогаркового пилу тощо.

Друга операція — очищення газу для забезпечення довготривалої роботи каталізатора (2...4 роки). Включає низку процесів: загальні габарити апаратів, що беруть участь в цій операції, досягають 40 % всього устаткування цеху.

Третя операція — транспортування газу через систему турбогазодувок. За енерговитратами — це одна з найдорожчих операцій, тому прагнуть створити зерна каталізаторів таких розмірів і форми, щоб забезпечити мінімальний гідравлічний опір. Для цього каталізатор формують у вигляді великих гранул або таблеток з розмірами 4—6 мм і 1—14 мм.

Четверта операція — підігрів газу до температури спалювання каталізатора, її проводять у теплообмінниках за рахунок теплоти реакції окислення SO_2 , що виділяється при каталізі.

П'ята операція — абсорбція оксидів сірки.

Як видно з прикладу, робота і режим всіх стадій складного виробництва визначається якістю, працездатністю і стійкістю каталізатора.

2. СУТНІСТЬ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА КАТАЛІЗАТОРІВ

2.1. Класифікація каталізаторів

Каталізом (у перекладі з грецької — руйнування) називається зміна швидкості хімічних реакцій або її збудження в присутності речовин — каталізаторів, які приймають участь у реакціях, вступаючи в проміжну хімічну взаємодію з реагентами, та відновлюють свій хімічний склад після закінчення каталітичного процесу. Каталіз може припинитися в результаті зміни структури каталізатора, що відбувся через побічні хімічні реакції або механічні і температурні дії.

Каталіз називають позитивним, якщо швидкість реакції збільшується з перетворенням в продукт проміжної хімічної сполуки. Позитивний каталіз відбувається тоді, коли швидкість утворення проміжного з'єднання каталізатора з реагентами більша, ніж швидкість отримання продукту некаталітичним шляхом. Енергія Гіббса каталізатора до каталізу і після нього незмінна, тому в зворотніх реакціях каталізатор прискорює досягнення рівноваги, але не зміщує його.

Константа рівноваги « K » визначається зміною енергії Гіббса ΔF при даній абсолютній температурі T .

$$\ln K = \frac{\Delta F}{RT}, \quad (2.1)$$

де R — газова постійна $R = 1,987$ ккал/моль $^{\circ}\text{C}$ (8,315 Дж/моль $^{\circ}\text{C}$).

$$\Delta F = T \cdot \Delta S - \Delta H \quad (2.2)$$

де ΔS — зміна енергії системи, Дж/моль $^{\circ}\text{C}$; ΔH — зміна ентальпії, тобто тепловий ефект реакції q_p , Дж/моль.

Речовини, що уповільнюють реакції, називають негативними (інгібітори). Саме явище зміни швидкості хімічної реакції

під впливом каталізатора називають каталізом, а реакції, що відбуваються під впливом каталізатора — каталітичними.

Каталізатор — це речовина, яка змінює швидкість хімічних реакцій (найчастіше шляхом зниження енергії активації), а сама після реакції залишається хімічно незмінною і в тій же кількості, що й до реакції.

На молекулярному рівні каталізатори вступають в реакцію в одних елементарних актах і відновлюються в інших. На практиці каталізатори зазнають змін внаслідок побічних процесів. Основними характеристиками каталізаторів є каталітична активність та селективність.

Каталізаторами можуть бути різні речовини і в різному агрегатному стані (твердому, рідкому та газоподібному). Каталізатори, що прискорюють реакції (в сотні і навіть тисячі разів) називаються позитивними.

Існують різні типи класифікації каталізаторів, в основі яких лежить певна сукупність властивостей або характеристик.

I. Класифікація за типом речовин, які є каталізаторами, є найбільш вживаною. Вона включає наступні групи каталізаторів:

1. Метали (масивні, чисті, сплави, скелетні, завдані) — гетерогенні каталізатори. Так, наприклад, метали VIII групи (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) використовуються в якості каталізаторів гідрування ненасичених сполук (головним чином алкенів і алкінів). Срібло є каталізатором окиснення і окисного дегідрування (наприклад, синтез формальдегіду з метанолу).

Металеві каталізатори можуть бути компактними, скелетними, нанесеними.

2. Тверді бінарні сполуки металів M_mE_n , де E – O, S, Se, Te, As, P, C, N, Si, B, гетерогенні каталізатори. З цієї групи найчастіше використовуються оксиди або халькогеніди металів напівпровідникового типу. Наприклад, оксиди MgO, ZnO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, WO₃, MoO₃, V₂O₅ та ін.

3. Кислоти і основи (гомогенні і гетерогенні каталізатори). На таких каталізаторах протікають реакції кислотно-основного каталізу, а саме крекінг нафтових фракцій (на алюмосилікатах і цеолітах), дегідратація і гідратація, синтез амінів зі спиртів (на Al_2O_3), етерифікація спиртів і кислот, конденсація альдегідів і кетонів.

4. Комплекси металів, включаючи солі (гомогенні і гетерогенні каталізатори). Слід зазначити, що солі перехідних металів — це, як правило, комплексні сполуки.

5. Ферменти (гомогенні і гетерогенні), що мають ряд властивостей, подібних до небіологічних каталізаторів, але, одночасно, і відрізняються від них. Для ферментів характерні: специфічність, чутливість до дії сторонніх чинників, залежність дії від рН і температури. Ферментам, на противагу іншим каталізаторам, притаманна значно вища каталітична активність.

Підвищення температури завжди збільшує швидкість хімічних реакцій, зокрема і ферментативних. Як показник зростання швидкості реакції, використовують температурний коефіцієнт Ван-Гофа (Q_{10}), що вказує на зростання швидкості реакції при підвищенні температури на $10\text{ }^\circ\text{C}$. Для хімічних процесів, каталізованих небіологічними каталізаторами, величина цього коефіцієнта дорівнює 2, що означає збільшення швидкості реакції вдвічі при зростанні температури на $10\text{ }^\circ\text{C}$. Однак для ферментативних процесів така закономірність існує тільки в діапазоні низьких температур, до $50\dots60\text{ }^\circ\text{C}$. Вище цих температур відбувається денатурація ферменту та, як наслідок, зниження активності. Оптимальні значення температури для більшості ферментів знаходяться в межах $20\dots40\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким чином, ферменти (біологічні каталізатори) володіють унікальними властивостями: *високою продуктивністю* у розрахунку на один реакційний центр і *селективністю*, пов'язаної зі специфічністю дії.

II. Класифікація каталізаторів за рівнем дискретності і селективності дії.

Взаємодія каталізатора з реагентами у газовій і рідкій фазі носить переважно дискретний характер. Взаємодія реагентів з активними центрами, що знаходяться на поверхні гетерогенного каталізатора, підпадає під вплив специфічних ефектів твердого тіла (дуже багато ядер і електронів). Тут головну роль грають селективні ефекти, тому каталізатори можна класифікувати за рівнем дискретності.

Селективні ефекти виражені сильно в:

- а) масивних металах;
- б) твердих розчинах (сплавах).

Селективні ефекти виражені слабше в:

- а) напівпровідникових оксидах;
- б) солях металів в кристалічному стані (збільшуються в напрямку \rightarrow HgCl_2 , MoS_2 , PdCl_2 , CuCl).

Дискретні властивості виражені сильно в:

- а) кислотних каталізаторах в розчинах;
- б) комплексах металів в розчинах;
- в) комплексах металів.

Фактично такий поділ у повному обсязі збігається з розподілом на гомогенні і гетерогенні каталізатори.

III. Класифікація за специфікою електронної побудови

1. *d*-каталізатори — каталізатори з урахуванням перехідних металів, які мають *d*-електрони і енергетично вигідні *d*-орбіталі.

2. *s*-, *p*-каталізатори — каталізатори, в активному центрі яких міститься елемент, що має валентні *s* та *p*-орбіталі (електрони). Метали побічних підгруп I і II груп Періодичної системи відносяться до проміжного типу. Група *d*-каталізаторів має безсумнівно ширший спектр каталітичної дії через більшу кількість енергетично доступних орбіталей.

Кластерні каталізатори поєднують у собі, з одного боку, властивості дискретної молекули та доповнені взаємодією між

металами на молекулярному рівні, з іншого боку — властивості ансамблю з атомів металу, що обмежені рамками однієї молекули.

Уявлення про те, що перетворення субстрату (чи навіть кількох субстратів) відбувається на поверхні каталізатора, є головним підходом до розуміння механізму каталітичних процесів. Такі перетворення — це перетворення, які відбуваються у координаційній сфері атома металу, і які підпорядковуються всім закономірностям, що простежуються в координаційній хімії.

IV. Номенклатура, рекомендована Інститутом каталізу (Росія), заснована на класифікації каталізаторів за процесами і кінцевими продуктами. Кожен каталізатор позначається буквено-цифровим символом, що складається з п'яти знаків, розділених тире на дві частини, наприклад 23-X14.

Перші дві цифри позначають групу і підгрупу каталізаторів, класифікованих за принципом призначення (віднесення до процесу або до ряду родинних кінцевих продуктів).

00-X00 — носії каталізаторів і сорбенти.

01-X00 — носії й адсорбенти на основі оксиду кремнія, синтетичні.

01-X10 — дрібнопористі силікагелі.

01-X20 — середньопористі силікагелі.

01-X30 — крупнопористі силікагелі.

01-X40 — бідисперсні силікагелі.

01-X50 — інші носії.

02-X00 — носії й адсорбенти на основі оксиду алюмінію, синтетичні.

02-X10 — оксид алюмінію — носій алюмоплатинових каталізаторів риформінгу й ізомеризації.

02-X20 — оксид алюмінію — носій для інших каталізаторів.

02-X30 — корунд — носій для каталізаторів, що працюють у стаціонарному шарі.

02-X40 — корунд — носій для каталізаторів, що працюють у псевдо рідинному шарі.

- 02-X50 — оксид алюмінію — адсорбент і поглинач.
- 03-X00 — носії й адсорбенти алюмосилікатні, аморфні, синтетичні.
- 03-X10 — носії алюмосилікатні, кулькові.
- 04-X00 — носії й адсорбенти природні.
- 04-X10 — діатоміти.
- 04-X20 — трепели.
- 04-X30 — опоки (осадова мікропориста порода, складена на 90 % з аморфного кремнезему).
- 05-X00 — цеоліти синтетичні.
- 05-X10 — цеоліти типу А.
- 05-X20 — цеоліти типу X.
- 05-X40 — цеоліти типу морденіту.
- 06-X00 — інші оксидні носії.
- 06-X10 — носії на основі двооксиду титана.
- 06-X20 — носії шпінельного типу.
- 07-X00 — активні вугілля.
- 07-X10 — вугілля активні з кам'яновугільної сировини.
- 07-X20 — вугілля активні з торф'яної сировини,
- 07-X30 — вугілля деревні,
- 08-X00 — інші носії.
- 08-X10 — карборунд.
- 09-X00 — поглиначі хімічні.
- 09-X10 — поглиначі сірководню.
- 10-X00 — каталізатори синтезу аміаку, одержання водню, синтезованих газів і захисних атмосфер.
- 11-X00 — каталізатори синтезу аміаку.
- 11-X10 — каталізатори синтезу аміаку, залізні плавлені середньотемпературні.
- 11-X20 — каталізатори синтезу аміаку, залізні плавлені високотемпературні.
- 11-X30 — інші каталізатори синтезу аміаку.

- 12-X00 — каталізатори конверсії оксиду вуглецю високо- і середньотемпературні.
- 12-X10 — каталізатори конверсії оксиду вуглецю високо- температурні.
- 12-X20 — каталізатори конверсії оксиду вуглецю високо- температурні, що не утримують сірку.
- 12-X30 — каталізатори конверсії оксиду вуглецю середньо- температурні.
- 13-X00 — каталізатори конверсії оксиду вуглецю низько- температурні.
- 13-X10 — каталізатори конверсії оксиду вуглецю, низько- температурні мідно-хром-цинкові.
- 14-X00 — каталізатори конверсії вуглеводневих газів з паром і іншими кисневими газами.
- 14-X10 — каталізатори неповної конверсії вуглеводневих газів.
- 14-X20 — каталізатори повної конверсії вуглеводневих газів
- 15-X00 — каталізатори одержання побутового газу.
- 16-X00 — каталізатори очистки синтезованих і природних газів від сірки.
- 16-X10 — каталізатори очистки природних газів від сірки.
- 16-X20 — каталізатори очистки конвертованих газів від сірки.
- 17-X00 — каталізатори метанування.
- 18-X00 — каталізатори одержання захисних атмосфер.
- 20-X00 — каталізатори переробки нафтової і вугільної сировини з метою одержання палив, олій і сировини для нафтохімічних процесів.
- 21-X00 — каталізатори крекінгу, аморфні.
- 21-X10 — каталізатори крекінгу, аморфні, мікросферичні.
- 21-X20 — каталізатори крекінгу, аморфні, кулькові.
- 21-X30 — інші каталізатори крекінгу, аморфні.
- 22-X00 — каталізатори крекінгу, цеолітні.
- 22-X 10 — каталізатори крекінгу, цеолітні.

- 22-X20 — каталізатори крекінгу цеолітні, що утримують рідкоземельні елементи.
- 23-X00 — каталізатори гідрокрекінгу і гідроочищення.
- 23-X10 — каталізатори гідроочищення.
- 23-X20 — каталізатори одноступінчатого гідрокрекінгу, гідрокрекінгу першої ступені.
- 23-X30 — каталізатори гідрокрекінгу другої ступені.
- 24-X00 — каталізатори риформінгу бензинові фракції.
- 24-X10 — каталізатори риформінгу, платинові.
- 24-X20 — каталізатори риформінгу біметалічні і поліметалеві.
- 24-X30 — каталізатори риформінгу, оксидні.
- 25-X00 — каталізатори ізомеризації бензинових фракцій.
- 25-X10 — каталізатори ізомеризації, платинові.
- 25-X20 — каталізатори ізомеризації оксидні.
- 26-X00 — каталізатори гідродеалкілування і диспропорціонування ароматичних вуглеводнів.
- 27-X00 — каталізатори гідрування неграничних у процесі каталітичного риформінгу і різних видів ароматизованої нафтової сировини.
- 27-X10 — каталізатори селективного гідрування ненасичених у процесі каталітичного риформінгу.
- 27-X20 — каталізатори гідрування ароматичних вуглеводнів і різної ароматизованої нафтової сировини.
- 30-X00 — каталізатори для виробництва мономерів СК.
- 31-X00 — каталізатори дегідрування парафінів — перша стадія.
- 32-X00 — каталізатори дегідрування олефінів — друга стадія.
- 33-X00 — каталізатори одностадійного дегідрування бутану в бутадієн.
- 34-X00 — каталізатори дегідрування алкілароматичних вуглеводнів.
- 35-X00 — інші каталізатори виробництва мономерів СК.
- 40-X00 — каталізатори полімеризації і конденсації.

- 41-X00 — каталізатори полімеризації етилену.
- 41-X10 — каталізатори полімеризації етилену залізо-хромові.
- 42-X00 — каталізатори ди- і тримеризації олефінов.
- 50-X00 — каталізатори гідрування і дегідрування органічних сполук (за винятком каталізаторів, включених у розділи 20 і 30).
- 51-X00 — каталізатори гідрування загального призначення.
- 52-X00 — каталізатори селективного гідрування функціональних груп і сумішей неграничних з'єднань.
- 52-X10 — каталізатори селективного гідрування функціональних груп.
- 52-X20 — каталізатори селективного гідрування сумішей неграничних з'єднань,
- 53-X00 — каталізатори гідрування ароматичних вуглеводнів.
- 54-X00 — каталізатори гідрування жирних кислот, ефірів жирних кислот, альдегідів і кетонів до спиртів.
- 54-X10 — каталізатори прямого гідрування жирних кислот.
- 54-X20 — каталізатори гідрування ефірів жирних кислот.
- 54-X30 — каталізатори гідрування альдегідів і кетонів.
- 55-X00 — каталізатори гідрування жирів.
- 55-X10 — каталізатори гідрування жирів, суспендовані.
- 55-X20 — каталізатори гідрування жирів, стаціонарні.
- 56-X00 — каталізатори дегідрування спиртів.
- 60-X00 — каталізатори окислювання.
- 61-X00 — каталізатори окислювання сірчистого ангідриду.
- 61-X10 — каталізатори окислення сірчистого ангідриду високотемпературні.
- 61-X20 — каталізатори окислювання сірчистого ангідриду
- 61-X30 — каталізатори окислювання аміаку.
- 62-X00 — каталізатори окислювання сірководню.
- 63-X00 — каталізатори окислення аміаку.
- 63-X10 — каталізатори окислення аміаку, платинові.
- 63-X20 — каталізатори окислювання аміаку, неплатинові.

- 64-X00 — каталізатори окислювання спиртів.
- 64-X10 — каталізатори окислювання спиртів, срібні.
- 64-X20 — каталізатори окислювання спиртів, оксидні.
- 65-X00 — каталізатори окислювання ароматичних вуглеводнів.
- 65-X10 — каталізатори окислювання нафталіну.
- 65-X20 — каталізатори окислювання про-ксилолу.
- 65-X30 — каталізатори окислювання бензолу.
- 65-X40 — каталізатори окислювання антрацену,
- 65-X50 — інші каталізатори окислювання ароматичних вуглеводнів.
- 66-X00 — каталізатори окислювання й окисного амонілізу неграничних аліфатичних сполук.
- 66-X10 — каталізатори окислювання пропилену до акролеїна.
- 66-X20 — каталізатори окислювання пропилену й акролеїна до акрилової кислоти.
- 66-X30 — каталізатори окисного амоніліза пропилену до акрилонітрила.
- 66-X40 — каталізатори окислювання етилену.
- 70-X00 — каталізатори синтезу і перетворень органічних сполук, не включені в розділи 20-50.
- 71-X00 — каталізатори синтезу спиртів і інших вуглеводнів на основі водню й оксиду вуглецю.
- 71-X10 — каталізатори синтезу метанолу.
- 71-X20 — каталізатори синтезу бутілових спиртів (методом оксосинтезу).
- 71-X30 — каталізатори синтезу різних вуглеводнів з оксиду вуглецю і водню.
- 72-X00 — каталізатори амінування і введення азоту в органічні сполуки.
- 72-X10 — каталізатори амінування спиртів.
- 72-X20 — каталізатори актування вищих жирних кислот.
- 72-X30 — інші каталізатори введення азоту в органічні сполуки.

- 73-X00 — каталізатори для одержання галоген- і сульфатних органічних сполук.
- 73-X10 — каталізатори для одержання вінілхлориду.
- 73-X20 — каталізатори для одержання хлорметанів.
- 73-X30 — каталізатори для окисного хлорування бензолу.
- 73-X40 — інші каталізатори для одержання галогенних похідних.
- 73-X50 — каталізатори для одержання сірнистих сполук.
- 74-X00 — каталізатори алкілування.
- 74-X10 — каталізатори для одержання метиланіліну.
- 75-X00 — каталізатори гідратації і дегідратації, гідролізу.
- 75-X10 — каталізатори гідратації ацетилену.
- 75-X20 — каталізатори гідратації етилену.
- 76-X00 — каталізатори синтезу на основі ацетилену й інших неорганічних аліфатичних сполук.
- 76-X10 — каталізатори для одержання вінілацетату.
- 76-X20 — каталізатори для одержання бутиндіолу.
- 77-X00 — інші каталізатори синтезу і перетворення органічних сполук.
- 77-X10 — каталізатори одержання дифеніламіну з аніліну.
- 77-X20 — каталізатори одержання фурана з фурфуролу.
- 80-X00 — каталізатори очищення газів і рідин
- 81-X00 — каталізатори очищення газів від кисню.
- 81-X10 — каталізатори очищення водню і інертних газів від кисню.
- 82-X00 — каталізатори очищення газів від оксидів азоту.
- 82-X10 — каталізатори очищення конвертованого і коксового газів від оксиду азоту.
- 82-X20 — каталізатори очищення хвостових газів від оксидів азоту.
- 83-X00 — каталізатори очищення газів від ацетиленових сполук.
- 83-X10 — каталізатори очищення коксового газу від ацетилену.

- 84-X00 — каталізатори очищення повітря і промислових атмосфер від шкідливих органічних домішок.
- 85-X00 — каталізатори очищення вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння.
- 85-X10 — каталізатори очищення вихлопних газів на основі платини і паладію.
- 85-X20 — каталізатори очищення вихлопних газів, окісні.
- 86-X00 — інші каталізатори очищення газів.
- 87-X00 — каталізатори очищення рідин [1—21].

Прийнятий також розподіл каталізаторів на *тверді, рідкі, змішані*.

Змішані каталізатори відрізняються тим, що практично всі компоненти в них знаходяться в сумірній кількості і є активними відносно даної реакції. В процесі формування вони можуть реагувати між собою з утворенням нової, більш активної сполуки. Так, залізомолібденовий каталізатор окиснення метанолу у формальдегід — молібдат заліза, що виходить при співвідношенні оксидів молібдену і заліза 1,5:1. Каталізатор, що містить інше співвідношення оксидів буде вже менш активний в результаті існування двох фаз: молібдату заліза і надлишку MoO_3 або Fe_2O_3 .

Більшу частину вироблених каталізаторів застосовують для прискорення реакції в газовому (чи паровому) середовищі. Каталітичні процеси в газах проводять при різних параметрах технологічного режиму і відповідно різноманітним вимогам до фізичних властивостей каталізаторів: пористості, термостійкості, розмірів та форми частинок, міцності. Загальне кінетичне рівняння швидкості газового каталітичного процесу з урахуванням впливу на швидкість основних параметрів технологічного режиму має вигляд [1]:

$$U = k^0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot v \cdot \Delta p \cdot P^n \cdot \beta_0 \quad (2.3)$$

де Δp — рушійна сила процесу, що виражена парціальним тиском реагуючих речовин при $P = 0,1$ МПа; P — відношення

робочого тиску до атмосферного нормального; n – порядок реакції; β_0 — коефіцієнт перерахунку до нормального тиску та температури; E — енергія Гіббса, Дж/моль; R — газова постійна, $R = 8,315$ Дж/ (моль $^\circ$ С); T — температура процесу, К; v — реакційний об'єм, м 3 .

Час необхідний для дифузії компонента в пори каталізатора на глибину l , визначається за формулою Ейнштейна:

$$\tau = l^2 / (2D_e), \quad (2.4)$$

де l — глибина пори; D_e — ефективний коефіцієнт дифузії, м 2 /с.

Якість каталізатору визначає основні показники хімічних виробництв, які використовують каталізатори: вихід корисного продукту, інтенсивність процесу, тривалість безперервної роботи реакторів. В той же час витрати самого каталізатору, як правило, складають лише долі відсотку в собівартості кінцевого продукту. Тому у виробництві каталізаторів, на відміну від більшості великотоннажних виробництв продуктів, визначною характеристикою являється не собівартість, а активність та стійкість каталізатору у роботі.

Створення каталізаторів, які мають високу активність та стійкість в роботі при значних коливаннях параметрів технологічного режиму каталізу є метою розробників нових каталізаторів

У залежності від технології приготування існують технологічні групи каталізаторів:

- осаджені контактні маси;
- каталізатори, одержані шляхом просочення активними складовими пористого носія;
- контактні маси, які отримують механічним змішуванням компонентів;
- плавлені і скелетні контактні маси;
- каталізатори на основі природних глин, цеолітів, іонообмінних смол.

Спільним для всіх видів каталізаторів є:

1. Вони пришвидшують тільки ті реакції, які можливі з точки зору термодинаміки, тобто ті процеси, що йдуть у напрямку термодинамічної рівноваги, але з малою швидкістю.

2. Вони не змінюють напрямку реакції.

3. Каталізатори збільшують швидкість наближення системи до термодинамічної рівноваги, не змінюючи при цьому точки рівноваги.

4. Відносно не змінюються після реакції, тобто вивільняються і знову можуть реагувати з наступними молекулами субстрату.

5. Усі каталізатори діють у відносно малих концентраціях.

2.2. Вплив технологічних параметрів на швидкість каталітичних процесів

Як відомо, швидкість технологічного процесу можна підвищувати, змінюючи температуру, тиск, концентрацію реагентів, застосовуючи перемішування реагуючих мас і каталізаторів.

Швидкість процесу U визначають зміною кількості продукту G_n , його концентрації C_n і ступеня перетворення основної початкової речовини X в часі τ . Рівняння U в проточних реакторах для процесів, що протікають при незначному перемішуванні реагентів з продуктами реакції, матимуть вигляд:

$$U = \frac{dC_n}{d\tau} = \frac{1}{v} \cdot \frac{dG_n}{d\tau} = K \cdot \Delta C \quad (2.5)$$

або

$$\frac{dx}{d\tau} = K \cdot \Delta C \quad (2.6)$$

де v — реакційний об'єм (в гетерогенно-каталітичних процесах — насипний об'єм каталізатора); K — константа швидкості процесу; ΔC — рушійна сила процесу (опір діючих концентрацій реагуючих речовин).

Рушійну силу процесу можна збільшити, підвищуючи концентрації реагентів C і тиск P до оптимальних значень. Перемішування призводить до збільшення K тільки у разі повільної дифузії реагентів в зону реакції. Температура — найуніверсальніший засіб інтенсифікації технологічних процесів. Підвищення її прискорює хімічні реакції і, в меншому ступені, дифузію. Проте, підвищення температури обмежене термостійкістю матеріалів.

Таким чином, інтенсифікуюча дія всіх параметрів технологічного режиму обмежена, за винятком дії каталізаторів. Вони можуть необмежено підвищувати K , не впливаючи на ΔC . Проте каталізатори не впливають на швидкість дифузії [1–3].

Таким чином, прискорююча дія каталізаторів полягає в пониженні енергії активності E хімічної реакції за рахунок зміни реакційного шляху за участю каталізатора.

В активності грає роль як кінетична, так і внутрішньомолекулярна енергія. Для здійснення реакцій з достатньою швидкістю у виробничих умовах необхідно, щоб енергія активації була менше 170 кДж/моль основної речовини. Вживання каталізаторів дає можливість понизити E до значень менше 170 кДж/моль.

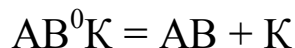
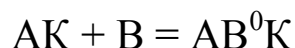
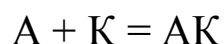
Приклад. При гомогенному окисненні SO_2 :

- без каталізатора $E > 280$ кДж/моль;
- на платиновому каталізаторі $E < 70$ кДж/моль;
- на ванадієвому ≈ 90 кДж/моль.

При окисненні аміаку на платиновому каталізаторі

$$E = 34 \text{ кДж/моль } NH_3.$$

Загальна швидкість процесу окиснення аміаку визначається швидкістю дифузії аміаку і кисню до поверхні каталізатора. Одночасно із зниженням енергії активації у багатьох випадках відбувається зменшення порядку реакцій. Це пояснюється тим, що у присутності каталізатора реакція проходить через декілька елементарних стадій. Так, реакція синтезу аміаку ($A + B \rightarrow AB$) у присутності каталізатора K може йти через наступні елементарні стадії:



де A і B — початкові речовини; AB^0 — гомогенний активований компонент; K — активний центр каталізатора

Таким чином, активність каталізатора може характеризуватися енергією активації каталітичної реакції. За міру активності каталізатора (A_1) застосовують різницю швидкостей хімічних реакцій у присутності каталізатора $U_{\text{кат}}$ і без нього U з урахуванням частки об'ємно-реакційного простору $\varphi_{\text{кат}}$ при рушійній силі процесу ΔC :

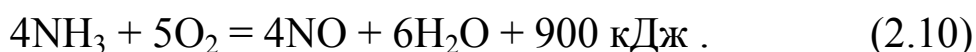
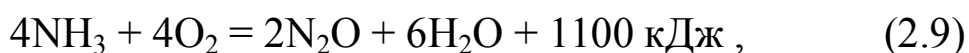
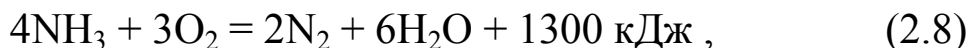
$$A_1 = U_{\text{кат}} - U(l - \varphi_{\text{кат}}) \quad (2.7)$$

Дія каталізаторів вельми специфічна. Багато з них може прискорювати реакцію, тобто є індивідуально-специфічними. Є каталізатори, що володіють груповою специфічністю, а також придатні для багатьох реакцій.

Приклад: Na — каталізатор полімеризації бутадієна — індивідуально специфічний.

Універсальний каталізатор — платина, прискорює різноманітні реакції, у тому числі гідрування і окиснення.

Вибірковий (селективний) каталіз — це каталіз, при якому каталізатор прискорює тільки одну цільову реакцію з декількох можливих, що дозволяє проводити процес при зниженій температурі, пригнічуючи при цьому інші реакції. Прикладом виробничої дії каталізатора є процес окиснення аміаку.



У присутності платини реакція (2.10) протікає майже повністю, при цьому паралельні (2.8 і 2.9) термодинамічно пригнічуються.

Вибірковість дії каталізатора $I_{\text{кат}}$, дорівнює швидкості утворення продукту, поділеній на сумарну швидкість перетворення основної початкової реагуючої речовини на всіх напрямках:

$$I_{\text{кат}} = \frac{dG_{\text{ц}}}{\frac{v_n}{v_u} [-dG_u]}, \quad (2.11)$$

де $\frac{v_n}{v_u}$ — відношення стехіометричного коефіцієнта при утворенні продукту з основної початкової речовини; $G_{\text{ц}}$ — кількість цільового продукту; G_u — кількість початкової речовини.

Загальну селективність дії каталізатора можна виразити відношенням кількості основної початкової речовини, що перетворилася на цільовий продукт ($G_{\text{ц}}$), до загальної кількості початкової речовини, що вступила у всі реакції:

$$I_{\text{кат}} = \frac{G_{\text{ц}}}{G_u} = \frac{G_u}{G_{\text{ц}} + G_{\text{поб}}}, \quad (2.12)$$

де $G_{\text{поб}}$ — кількість початкової речовини, що вступила в побічні реакції.

Селективність залежить від складу реакційної суміші, температури, тиску P та ступеня перемішування реагентів і продуктів реакції. Вона знижується із збільшенням часу контакту реагентів з каталізатором.

2.3. Вплив хімічного складу і структури каталізаторів на їхні каталітичні властивості

Для теорії каталізу центральним є питання про характер взаємодії між каталізатором і реагентами з виділенням двох взаємозв'язаних проблем: вплив каталізатора на реакційне середовище і вплив реакційного середовища на каталізатор. Вирішення першої проблеми тісно пов'язане з відповідями на питання, що мають велике практичне значення, — про причини різної активності ката-

лізаторів різного хімічного складу у даній реакції, і різниці в активностях каталізаторів одного й того самого хімічного складу, але які відрізняються методами приготування.

У гетерогенному каталізі зв'язок між каталітичними властивостями елементів, що входять до складу каталізаторів, та їх положенням у періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва ускладнюється захопленням домішок каталізатором у процесі його приготування, або введенням у нього промотуючих добавок. Домішки і добавки можуть концентруватися на поверхні каталізатора, в результаті чого хімічний склад та активність поверхні й об'єму каталізатора будуть істотно відрізнятися при відносно малій зміні сумарного хімічного складу каталізатора.

Питання про взаємозв'язок фізичних властивостей поверхні каталізаторів та їхніх хімічних властивостей є одним з основних у теорії гетерогенного каталізу. Тепер уже очевидна недостатність відомої теорії Ленгмюра про хемосорбцію на однорідній в адсорбційному і каталітичному відношенні поверхні твердого тіла для пояснення механізмів гетерогенних каталітичних процесів. Положення про активну поверхню в гетерогенному каталізі базуються на твердженні про те, що поверхня каталізатора неоднорідна і складається із сукупності адсорбційних центрів різної активності, причому, лише деякі з них є одночасно каталітичне активними. Однак питання про природу активної поверхні у каталізі поки що не можна вважати вирішеним.

Так, згідно з хімічною теорією активної поверхні С. З. Рогинського, будь-яка фізична неоднорідність поверхні (дефекти кристалічної решітки та ін.) нестійка в часі за умов каталізу і дії високих температур. Експериментально встановлено, наприклад, що у плівках чистих металів, конденсованих із вакууму на носіях, при температурі рідкого повітря значно порушена структура решітки. Однак, навіть при невеликому нагріванні, високодисперсні спочатку плівки рекристалізуються і швидко стають монокристалічними. На противагу цьому, неоднорідність поверхні, зумовлена хі-

мічними порушеннями (вкоріненням домішок у поверхневий шар, різний хімічний мікросклад кристалів, що формують каталізатор, і різних частин поверхні внаслідок випадкового розподілення домішок і промотуючих добавок тощо), досить стійка. Уявлення про значну стійкість хімічних порушень добре узгоджується з відомою здатністю промислових каталізаторів протягом тривалого часу зберігати працездатність при високих температурах.

Отже, за С. З. Рогинським, абсолютно чистих каталізаторів немає. У будь-яких, навіть найчистіших вихідних речовинах, що використовуються для виготовлення каталізаторів, є домішки, які при осадженні, сушці, прожарюванні, відновленні каталізаторів у тій або іншій мірі зберігаються. Для осаджених каталізаторів захоплення мікродобавок із розчинів можливе внаслідок високої адсорбційної здатності поверхні каталізаторів. Активуючі (промотуючі) добавки, що вводяться спеціально, утворюють на поверхні каталізаторів активні центри нового типу, на яких реакція відбувається з меншою енергією активації, забезпечують при виготовленні каталізаторів формування більш дисперсних або більш дефектних твердих тіл, слугують стабілізаторами, що запобігають рекристалізації каталізатора. Для промислових контактів (твердих каталізаторів) активуючу дію можуть чинити тільки ті домішки і добавки, які міцно утримуються твердим тілом, або зменшення кількості яких безперервно поповнюється завдяки перебігу реакції.

В процесі експлуатації каталізаторів деякі домішки (контактні отрути) із складу реакційного середовища «отруюють» каталізатор, зменшуючи його активність внаслідок адсорбційного блокування частини його поверхні. Наприклад, невеликі кількості домішок CO, CO₂, H₂O у синтез-газі помітно пригнічують активність залізного каталізатора при синтезі аміаку. Явищу «отруєння» відповідає зменшення множника k_0 у рівнянні Арреніуса при збереженні сталої величини енергії активації $E_{\text{кат}}$. Термін «промотування» пропонується застосовувати, коли каталізатор активу-

ється під дією домішки або добавки за рахунок збільшення числа активних центрів (що спричинює зростання k_0) або створення нових активних центрів з нижчими значеннями енергії активації. Класичним прикладом промотуючої добавки першого типу є Al_2O_3 в залізному каталізаторі синтезу аміаку, другого типу — K_2O для того самого каталізатора. Нарешті, для сумісної зміни величин k_0 і $E_{\text{кат}}$ (незалежно від того, знижуватиме чи підвищуватиме добавка або домішка значення $E_{\text{кат}}$) пропонується термін «модифікування».

Іноді при зміні енергії активації не спостерігається відповідна зміна швидкості реакції. Ця невідповідність зумовлена симбатною зміною k_0 і $E_{\text{кат}}$. Таке явище звичайно називають компенсаційним ефектом і виражають рівнянням:

$$k_0 = a e^{bE_{\text{кат}}} \quad (2.13)$$

або в логарифмічному вигляді:

$$\ln k_0 = \ln a + bE_{\text{кат}}, \quad (2.14)$$

де a і b — коефіцієнти, характерні для даних каталізатора і хімічної реакції.

Не дивлячись на велике поширення компенсаційних явищ у гетерогенному каталізі, їх задовільної теорії поки що немає. Перша причина цих явищ полягає, мабуть, у зміні енергії активації за рахунок енергетичних взаємодій між активними центрами поверхні при змінному їх числі.

Теорія хімічної неоднорідності поверхні каталізаторів приводить до висновку про те, що активні центри — це ділянки поверхні, які відрізняються від решти поверхні за хімічним складом, або ділянки, що прилягають до об'ємних зон з іншим хімічним складом. Разом з тим, у теорії гетерогенного каталізу, на думку Г. К. Борескова, недооцінюється роль хімічної взаємодії, що виявляється у захопленні пошуками особливих каталітично активних структур (активних центрів) при явно недостатній увазі до вивчення залежності каталітичної активності від хімічного

складу каталізатора і властивостей проміжних сполук, що утворюються на його поверхні. За запропонованим Г. К. Боресковим правилом, питома каталітична активність (ПКА), що визначається швидкістю або константою швидкості процесу, віднесеною до одиниці площі каталізатора, залежить в основному, від хімічного складу і будови каталізатора і лише незначною мірою — від стану його поверхні. Відмінності у значеннях загальної та активної поверхонь для пористих каталізаторів з розвиненою внутрішньою поверхнею Г. К. Боресков пояснює невеликою швидкістю дифузії (порівняно із швидкістю реакції), що визначає появу градієнта концентрацій реагентів у глибині каталізатора і на його зовнішній поверхні. В результаті кількість реагентів на внутрішній поверхні може виявитись значно меншою, ніж на зовнішній. Тоді працююча поверхня становитиме лише невелику частку всієї внутрішньої поверхні, а швидкість процесу й, якщо він не лімітується швидкістю переносу речовини до зовнішньої поверхні зерна каталізатора, визначається за рівнянням:

$$\dot{v} = \alpha_{\text{пит}} \eta S, \quad (2.15)$$

де $\alpha_{\text{пит}}$ — значення питомої каталітичної активності; S — повна площа поверхні каталізатора в одиниці об'єму; η — ступінь використання внутрішньої поверхні зерна каталізатора, що дорівнює відношенню дійсної (тієї, що спостерігається) швидкості реакції до тієї, яка відповідала б таким самим, як і в об'ємі реакційної суміші, концентраціям усіх компонентів біля поверхні і температурі поверхні каталізатора (тобто η визначається співвідношенням швидкостей реакції і дифузії реагентів і залежить від пористості структури каталізатора).

Залежність величини поверхні пористої структури, ступеня хімічної чистоти поверхні і глибини взаємодії між компонентами каталізатора від способу та умов його приготування очевидна, і хоча питання про вплив способу приготування на ПКА складніше, мабуть, ніж це впливає з правила Борескова, а проблема те-

оретичної інтерпретації причин відмінності загальної поверхні, доступної реагуючим молекулам, і каталітичне активної поверхні ще не вважається вирішеною, теорія приготування металічних та оксидних каталізаторів для виробництв неорганічних речовин в наш час базується на уявленнях про каталіз як хімічне явище.

При цьому самі тверді каталізатори варто розглядати не лише як хімічні речовини. Кожне зерно каталізатора є ще досить складним утворенням, експлуатаційні характеристики якого взаємопов'язані. Як правило, поліпшення одних показників (наприклад, підвищення початкової механічної міцності за рахунок зменшення об'єму великих пор) може спричинити погіршення інших (в даному випадку продуктивності і вибіркості каталізатора).

Слід зазначити, що правило приблизної сталості ПКА при незмінності хімічного складу каталізатора і певній варіації величини його поверхні, розмірів кристалів, тощо, не так сильно протирічать, як може здатися, з впливом геометричних та енергетичних характеристик поверхні каталізатора (розмір кристалів, порушення в їхній будові, наявність інших дислокацій), що декларується іншими теоріями, на його активність. Щоб підтвердити це, слід врахувати вплив реакційної суміші на властивості твердих каталізаторів, що експлуатуються в умовах стаціонарного і нестаціонарного каталізу.

2.4. Види каталітичних процесів

За фазовим станом реагентів і каталізатора каталітичні процеси розділяють на: гомогенні і гетерогенні, мікрогетерогенні, ферментативні.

При гомогенному каталізі всі учасники процесу і сам каталізатор перебувають в одному агрегатному стані (рідкому або газоподібному), а каталітичну активність виявляють окремі іони або молекули каталізатора. Процес при гомогенному каталізі розви-

вається через утворення лабільних проміжних сполук стехіометричного складу, які, в принципі, можна виділити і дослідити. Швидкість реакції при гомогенному каталізі, як правило, пропорційна концентрації введеного каталізатора.

Гетерогенний каталіз характеризується наявністю межі поділу фаз каталізатор — реагуючі речовини, причому практичний інтерес мають, в основному, гетерогенно-каталітичні процеси за участю твердого каталізатора і газоподібних (рідше — рідких) реагентів. Процес при гетерогенному каталізі здійснюється через утворення проміжних поверхневих хімічних сполук нестехіометричного складу, які характеризуються широким набором енергій зв'язку реагуючих атомів з атомами каталізатора.

Провідну роль у хімічних перетвореннях у живій природі відіграє ферментативний (або мікрогетерогенний) каталіз, що відбувається за участю біокаталізаторів білкової природи (ферментів, ензимів), що утворюють колоїдні розчини. Маючи деякі ознаки гомогенного каталізу, ферментативний каталіз по суті є гетерогенним. Слід зазначити, що детальне вивчення феномену високої хімічної специфічності та активності ферментів у перспективі може зробити визначальний внесок у вирішення проблеми наукового підбору каталізаторів для промислових каталітичних процесів та їх інтенсифікації.

Для великих виробництв неорганічних речовин характерне застосування гетерогенних каталітичних процесів з твердими каталізаторами та газоподібними реагентами. Таке становище напевно збережеться і в найближчому майбутньому, не дивлячись на значні успіхи у здійсненні гомогенного і ферментативного каталізу. Якщо будуть створені складні металоорганічні каталітичні комплекси і ферменти для виробництв неорганічних речовин (наприклад, для прямого добування зв'язаного азоту з повітря), то найімовірніша форма їх застосування у закріпленому на поверхні твердих носіїв вигляді.

При гомогенному каталізі каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в одній фазі (газовій і рідкій), при гетерогенному — в різних.

Найбільше застосування в промисловості знайшли гетерогенні процеси на твердих каталізаторах.

За типами реакцій каталіз ділиться на:

- окислювально-відновний (метали і оксиди);
- кислотно-лужний (кислоти і луги). Наприклад, гідратація етилену з участю кислотного каталізатора (H_3PO_4 чи H_2SO_4). Це сполуки фтору, алюмінію, сірки і т.д. або елементи I і II групи періодичної системи, що володіють властивостями основ.

Деякі реакції швидшають унаслідок каталітичної дії речовин, що утворюються в результаті реакцій. Це явище називається автокаталізом.

У загальному випадку каталіз на твердих каталізаторах складається із стадій:

1. Ефективна зовнішня дифузія реагуючих речовин в ядро потоку до поверхні зерен каталізатора.
2. Внутрішня дифузія в порах зерна каталізатора.
3. Активована (хімічна) адсорбція одного або декількох реагуючих компонентів на поверхні каталізатора з утворенням хімічної сполуки.
4. Перегрупування атомів з утворенням поверхневих комплексів: продукт–каталізатор.
5. Десорбція продуктів каталізу.
6. Дифузія продукту в порах зерна каталізатора.
7. Дифузія продукту від поверхні зерна.

За механізмом дії розрізняють процеси, що проходять в кінетичній, зовнішньодифузійній і внутрішньодифузійній областях.

Загальне кінетичне рівняння швидкості газового каталітичного процесу має вигляд (2.3).

У кінетичній області відбуваються реакції на малоактивних каталізаторах дрібного зерніння.

У зовнішньодифузійній області протікають процеси на високоактивних каталізаторах (платинові сітки, срібні).

У внутрішньодифузійній області існують декілька шляхів прискорення процесу — зменшення розміру зерен; шляху молекул до середини зерна, а також застосування кільцеподібної контактної маси з невеликою товщиною сіток.

Велика частина промислових процесів, що проходить у фільтруючому шарі, гальмується внутрішньою дифузією. Такими є великомасштабні каталітичні процеси конверсії метану з водяною парою, конверсія оксиду вуглецю, синтез аміаку, окислення SO_2 в SO_3 і т.д.

Час, необхідний для дифузії компоненту в пори каталізатора на глибину « l », можна визначити з формули Ейнштейна:

$$\tau = \frac{l^2}{2D_e}, \quad (2.16)$$

де D_e — ефективний коефіцієнт дифузії; l — довжина вільного пробігу молекул [1].

Контрольні питання

1. Який каталізатор застосували першим в промисловості?
2. Назвіть галузі застосування каталізаторів та сорбентів.
3. Які виробництва називають каталітичними?
4. Наведіть технологічну схему каталітичного виробництва.
5. Які стадії протікають при виробництві сульфатної кислоти?
6. Назвіть режими стадій каталітичного крекінгу фракцій нафти.
7. Що називають каталізатором?
8. Як визначається швидкість каталітичного процесу?
9. Які фактори впливають на рушійну силу процесу?
10. Назвіть стадії каталізу на твердих пористих каталізаторах.
11. Назвати області протікання дифузійних стадій.

3. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПІДБОРУ АДСОРБЕНТІВ І КАТАЛІЗАТОРІВ

3.1. Основні вимоги до промислових контактних мас

Вибір каталізатора для того або іншого процесу визначається технічними і економічними міркуваннями. Каталізатори повинні мати належну активність, вибірковість, стабільність в роботі, малу чутливість до перегрівів, легко регенеруватися, бути механічно стійкими.

Висока інтенсивність роботи (активність) досягається певним поєднанням хімічного і мінерального складу каталізатора, а також оптимальною пористою структурою. Вона залежить також від технологічних параметрів процесу. Інтенсивність роботи « I » каталізаторів розраховується за формулою:

$$I = v_k \cdot C_p \cdot \rho_p, \quad \text{або} \quad I = v_n \cdot C_u \cdot x \cdot \rho_p \cdot \beta_v, \quad (3.1)$$

де v_k , v_n — кінцева (на виході з каталізатора) і початкова об'ємна швидкості газу, $\text{м}^3/\text{м}^3_{\text{кат}}$ в годину; C_p , C_u — концентрація продукту і основної початкової речовини, об'ємні частки; ρ_p — густина продукту, $\text{кг}/\text{м}^3$; x — ступінь перетворення основної початкової речовини, частки одиниці; β_v — коефіцієнт перерахунку початкової обмінної швидкості в кінцеву, що враховує зміну об'єму реакційної суміші.

Вибірковість (селективність) дії каталізаторів має велике значення для каталітичних процесів органічної технології, в яких термодинамічно можливі ряд паралельних і послідовних реакцій. Прикладом значення селективності каталізатора в неорганічній технології є каталізатори для окиснення аміаку.

Температура запалювання (спалахування) — мінімальна температура, при якій каталізатор має активність для автотермічної роботи в промислових умовах при екзотермічних реакціях. Вона значною мірою визначає цінність каталізатора. Ця характеристика

особливо важлива для реакторів з нерухомим шаром каталізатора при проведенні в них високотемпературних зворотних екзотермічних процесів за принципом адіабати.

Для адіабати екзотермічних процесів пониження температури запалювання $t_{\text{зап}}$, окрім економії енергії на підігрів поступаючого газу, дозволяє підвищити вихід продукту в даному шарі каталізатора (рис. 3.1).

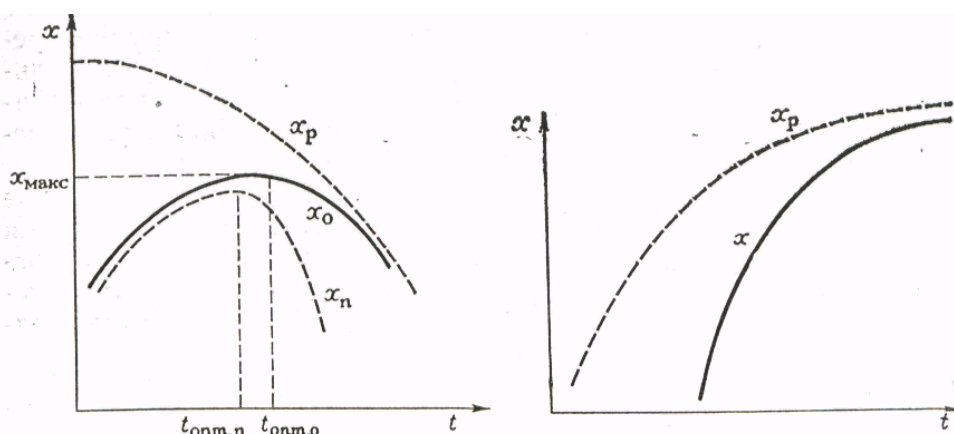


Рис. 3.1. Залежність виходу продукту від температури запалювання: x_p — рівноважний вихід продукту; x_o — вихід продукту в оберненому процесі без побічних реакцій; x_n — вихід продукту цільового продукту за наявності побічних реакцій.

У реактор фільтруючого шару не можна подавати газ при температурі, нижчій за температуру запалювання, оскільки це викликає втрату автотермічного, поступового охолодження всього шару і припинення роботи реактора. Температура запалювання каталізатора визначається активністю каталізатора, природою і концентрацією початкових реагентів. У процесі старіння каталізатора температура запалювання зростає.

Термостійкість каталізатора при температурах експлуатації має особливо велике значення для реакторів з нерухомим каталізатором, де температура неминує змінюється в значних межах. Режим киплячого шару близький до ізотермічного.

При високих температурах контактної маси можуть відбуватися хімічні процеси рекристалізації з утворенням неактивних

кристалів, огрубіння структури зерен, зменшення їх питомої поверхні і навіть спікання, що також знижує активність каталізатора. Зовнішньою ознакою спікання є зменшення розмірів зерен, що приводить до збільшення густини.

Існує ряд теорій, що описують процес спікання. Так, в роботах Пінеса показано, як змінюється радіус пори « r » у разі твердо-рідинного спікання:

$$-\frac{dr}{d\tau} = \frac{2\sigma}{r^2} \cdot \frac{\delta^3}{K_B \cdot T} \cdot D, \quad (3.2)$$

де τ — час; σ — поверхневе натягнення; D — коефіцієнт дифузії; δ — постійна кристалізаційної решітки тіла; K_B — постійна Больцмана.

Теплопровідність зерен каталізатора сприяє вирівнюванню температури в шарі і зменшенню діапазону температур адіабатичних процесів. У процесах з великим тепловим ефектом бажано застосовувати теплопровідний каталізатор для усунення місцевих перегрівів, що приводять до пониження виходу продукту, до хімічних втрат початкових речовин, зменшення активності контактної маси.

Підвищення теплопровідності особливо важливе для трубчастих апаратів з відведенням (або підведенням) теплоти безпосередньо від шару каталізатора.

Міцність зерен каталізатора повинна забезпечувати його експлуатацію в промислових реакторах протягом декількох років. В нерухомому шарі каталізатор втрачає міцність унаслідок зміни температур, тиску шару.

У реакторах із зваженим шаром і з каталізатором, що рухається, під міцністю розуміють зносієвість зерен при ударах і терті один об одного, об стінки реактора, теплообмінні елементи.

Чутливість каталізатора до дії можливих контактних отрут і стабільність в роботі — один з найважливіших критеріїв при по-

рівнянні різних каталізаторів, придатних для даної реакції. При виготовленні каталізаторів застосовують відповідні активатори або носії, компенсуючи дію отрут.

Зниження собівартості каталізатора досягається, в основному, заміною дорогого металу (наприклад, платини, срібла), менш активними, але і більш дешевими (оксидами заліза, хрому, ванадію). Диспергування каталітично активного компоненту на носії також дозволяє понизити вартість. Велике значення у вартості каталізатора має раціоналізація технології, вживання сучасної інтенсивної безперервної працюючої апаратури.

3.2. Склад контактних мас

Контактні маси — це багатокомпонентні системи, що складаються з ряду компонентів, кожний з яких несе своє функціональне навантаження. Дослідження, проведені рядом учених в області каталізу, показали, що під дією реакційного середовища встановлюється хімічний склад, що характеризується певною активністю, яка іноді не знаходиться в прямій залежності від початкового стану контактної маси. Каталізатори крім основних активних речовин, можуть містити промотируючі добавки і носії. Під дією реакційного середовища склад контактних мас ускладнюється.

Промотором (активатором) називають добавки до каталізатора невеликої кількості речовини, яка сама по собі може бути неактивною, але сильно підвищує активність каталізатора. Ефективність дії промоторів залежить від їх кількості. При певному співвідношенні активного компоненту і промотора спостерігається максимум активності.

Промотори діляться на два класи:

1. Текстурні, природа яких фізична.
2. Структурні, природа впливу яких хімічна.

Текстурні промотори присутні в каталізаторі у вигляді дрібних частинок і надають гальмуючу дію на спікання активної фази. Вони

повинні мати високу температуру плавлення, наприклад, у Al_2O_3 температура плавлення $t_{\text{пл}} = 2027\text{ }^\circ\text{C}$; у SiO_2 — $t_{\text{пл}} = 1700\text{ }^\circ\text{C}$; у Cr_2O_3 — $t_{\text{пл}} = 2435\text{ }^\circ\text{C}$.

Текстурні промотори не змінюють енергію активації реакції. Їх прикладом є оксид алюмінію, що вводиться в малих кількостях до залізного каталізатора синтезу аміаку.

Структурні промотори:

- а) прискорюють утворення проміжних сполук;
- б) створюють дефекти в кристалічних решітках;
- в) змінюють електронну структуру каталізаторів, тобто полегшують приєднання або відрив електронів у кристалі. Вони змінюють енергію активації.

При підборі промоторів враховують їх основні характеристики:

- а) механічні властивості;
- б) стабільність в умовах реакції і регенерації;
- в) пористість.

Зараз все частіше використовують синтетичні носії. Їх переваги в порівнянні з природними: постійність хімічного складу; можливість отримання каталізаторів у вигляді гранул заданої форми, розмірів тощо.

Основна вимога до носіїв: він не повинен спікатися в умовах реакції. Спікання починається при температурі, яка дорівнює половині значення температури плавлення.

Такі метали, як Cu , Ag , Au з точкою плавлення $\approx 1000\text{ }^\circ\text{C}$ для того, щоб забезпечити велику поверхню повинні завжди бути нанесені на носій. Перехідні метали (Fe , Co , Ni), каталізатори на носіях являються широко розповсюдженим типом складних контактних мас при $1523\text{ }^\circ\text{C}$, стають рухомими при температурі рівній $250\text{...}300\text{ }^\circ\text{C}$.

Залежно від форми зв'язку активного компонента з поверхнею носія нанесені контактні маси діляться на дві групи: сорбційні і промоторні. В першій групі активний компонент зв'язується

з поверхнею носія за рахунок сорбції на стадії просочення; в другій — активний компонент зв'язується з поверхнею носія при суцці шляхом механічного осадження.

Тип каталізатора визначається відношенням між кількістю сорбованого c і розчиненого активного a компоненту:

$$x(c) = \frac{a}{c} = \frac{f(c) \cdot S_{\text{уд}}}{C_{\text{уд}}} = \frac{K(c) \cdot S_{\text{уд}}}{v_{\text{уд}}}, \quad (3.3)$$

де $x(c) = \frac{f(c)}{c}$ — характеристика ізотерми сорбції, яка в лінійній області ізотерми співпадає з константою Генрі.

У разі нелінійної ізотерми сорбції параметр x зберігає постійне значення в області Генрі, а при зростанні кількості активної складової C_0 , V_p убуває до мінімального значення, що відповідає концентрації насиченого розчину, $C_{\text{нас}}$.

$$x_{\text{нас}} = x(C_{\text{нас}}) = \frac{C_m^{\text{H}} \cdot S_{\text{уд}}}{C_{\text{нас}} \cdot v_{\text{уд}}}, \quad (3.4)$$

де C_m^{H} , $S_{\text{уд}}$ — гранична сорбційна ємкість одного граму носія

При $x \gg 1$ — компонент знаходиться в сорбованому вигляді (сорбційні каталізатори), а при $x \ll 1$ — протиточні каталізатори.

При порівнянні активності декількох металів помічено, що вона зростає з пониженням енергії зв'язку кисню. Звідси витікає можливість регулювання каталітичної активності оксидних каталізаторів шляхом введення добавок. Добавка оксидів, що містять більш електронегативний катіон, зменшує енергію зв'язку кисню і підвищує каталітичну активність.

Прийнятий поділ нанесених каталізаторів на чотири основні типи (рис. 3.2):

- а) 1-й тип з рівномірним розподілом основного компоненту;
- б) 2-й тип «корочків» — в якому активний компонент зосереджений у периферії гранул;

в) 3-й тип «яєчного жовтка», в якому активний компонент зосереджений в центрі зерна;

г) 4-й тип активний компонент зосереджений в шарі, видаленому від зовнішньої поверхні.

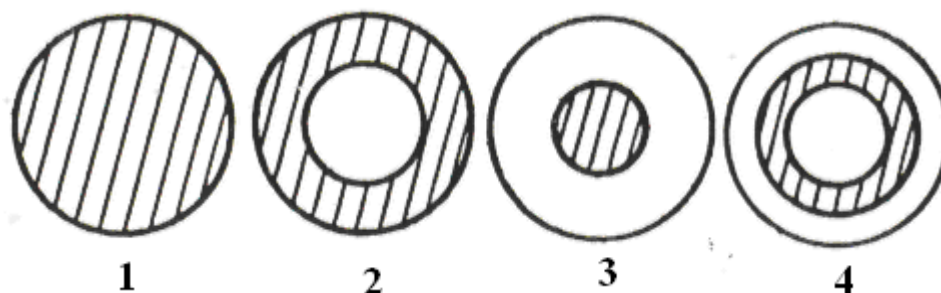


Рис. 3.2. Схематичне зображення розподілу нанесеного активного компонента

Для процесів, що протікають у дифузійній області (шарі), ефективно мати каталізатор другого типу.

Для вибіркового процесу — третього і четвертого типу.

3.3. Оптимальна пориста структура каталізаторів

При створенні каталізаторів необхідно передбачити їх максимальну продуктивність, селективність і стійкість в роботі. В останні роки, внаслідок вдосконалення структури, одержані нові, більш ефективні контактні маси.

Пориста структура каталізатора характеризується, головним чином, радіусом пор r , їх об'ємом v і площею поверхні S . Пористі тіла прийнято ділити на два основні класи: губчасті і корпускулярні. Тверді тіла губчастої структури пронизані конусними, циліндровими і пляшкоподібними порами.

В корпускулярних пори утворені проміжками між дотичними частинками, що становлять основу, скелет матеріалу.

Існують змішані структури, в яких комбінуються обидва види пор.

Приклад:

В каталізі різного типу можуть застосовуватися різні каталізаторні структури:

- алюмосилікатні каталізатори крекінгу (корпускулярні);
- пористе скло, деяке вугілля (губчасті);
- нікелеві каталізатори, які мають корпускулярну структуру з частинок нікелю, які, в свою чергу, пронизані циліндровими пляшкоподібними порами (змішана структура);
- глинисті матеріали, які широко використовуються в каталізі мають пластинчасту (шарувату структуру).

Волоконні матеріали типу азбесту також знаходять застосування при створенні каталізаторів. Осібно стоять цеоліти і ряд інших мікропористих матеріалів.

За своєю морфологією пористі тіла можна поділити на глобулярні (корпускулярні) та губчасті структури. Більшість оксидних каталізаторів — Al_2O_3 , MgO , CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 утворюють глобулярні структури або ксерогелі, в яких окремі частки зрощуються в зерна, зберігаючи проміжки, пори між частками в зерні. Глобулярні структури ділять на моно-, бі- та полідисперсні.

Зі всіх структур найпоширенішою є корпускулярна структура, в якій визначальними є два параметри: розмір глобул і щільність їх упаковки.

Щільність упаковки чисельно може бути виражена пористістю $\varphi_{\text{св}}$, тобто часткою об'єму пористого тіла, що приходить на пори (відносно вільний об'єм, $\text{см}^3/\text{см}^3$):

$$\varphi_{\text{св}} = \frac{v}{v + v_{\Gamma}}, \quad (3.5)$$

а розмір глобул моделі обчислений з питомої площі поверхні ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$):

$$D = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho_{\text{ист}} \cdot S_{\text{уд}}}, \quad (3.6)$$

де v і v_{Γ} — об'єм пор і глобул; D — діаметр глобул, мм; $\rho_{\text{ист}}$ — істинна щільність частинок, $\text{г}/\text{см}^3$.

У разі монодисперсної однорідної моделі, коли значення внутрішньої площі поверхні каталізатора віднесено не до одиниці маси ($S_{уд}$), а до одиниці об'єму ($S'_{уд}$), одержимо:

$$S'_{уд} = \varphi_{св} \cdot \pi \cdot r_{г}^2 \cdot p, \quad (3.7)$$

де $r_{г}$ — радіус глобули; p — число глобул в 1 см^2 каталізатора.

Пористі матеріали класифікуються не лише за геометрією, але і за їх розмірами.

Так, М. М. Дубінін визначає три типи пор:

1) макропори, для яких нижню межу радіусу кривизни можна прийняти 100—120 нм (1000—1200 Å);

2) перехідні пори, у яких ефективний радіус кривизни лежить в межах від 1200 до 15 Å;

3) мікропори, з радіусом менше 15 Å.

Швидкість каталітичної реакції, віднесена до одиниці об'єму зерна каталізатора, визначається за формулою:

$$i' = u_s \cdot S'_{уд} \cdot \zeta, \quad (3.8)$$

де ζ — ступінь використання внутрішньої поверхні; u_s — швидкість реакції, моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{год}$.; $S_{уд}$ — питома поверхня каталізатора, $\text{м}^2/\text{год}$.

Питома активність каталізатора даного хімічного складу переважно постійна, а максимум швидкості реакції відповідає максимуму опору $S_{уд} \cdot \zeta$.

Пористу структуру, що забезпечує цю умову, вважають оптимальною.

Ступінь використання внутрішньої поверхні визначається безрозмірним параметром Ψ (модуль Тіле).

$$\Psi = L \left[\frac{3(1-\varphi_{св}) \cdot u_s}{\varphi_{св} \cdot D_e \cdot r_{г} \cdot C} \right] \cdot 0,5, \quad (3.9)$$

де L — відстань від периферії до центру зерна, м; C — концентрація основного компонента біля поверхні зерна каталізатора, моль/ м^2 ; D_e — ефективний коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{год}$; u_s — швидкість реакції, моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{год}$.

При $\psi < 0,5$ процес йде в кінетичній області, і ступінь використання внутрішньої поверхні ≈ 1 .

При $\psi > 2,5$ процес протікає в області внутрішньої дифузії.

Ефективність глибини l_e проникнення реагентів у пористе зерно виражається рівнянням:

$$l_e = \sqrt{\frac{D_e}{K \cdot C^{n-1}}} \quad (3.10)$$

Зовнішня дифузія є лімітуючою стадією процесу лише у разі швидких реакцій, тоді застосовують непористі контактні маси.

Перехід зовнішньодифузійної області в кінетичну пов'язаний з лінійною швидкістю ω реагентів, що подаються (рис. 3.3).

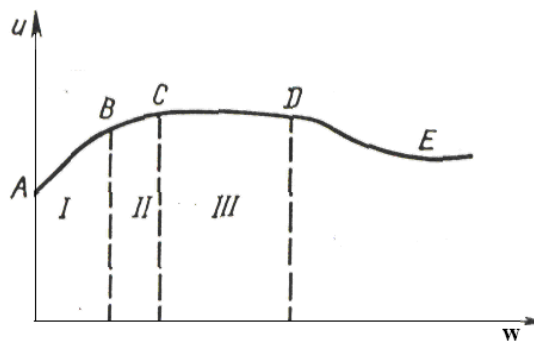


Рис. 3.3. Вплив лінійної швидкості подачі реагентів на швидкість процесу; області: I — зовнішньодифузійна; II — перехідна; III — внутрішньодифузійна або кінетична

З рис. 3.3 видно, як впливає лінійна швидкість на швидкість процесу в кожній області протікання процесу. В області зовнішньої дифузії збільшення ω прискорює процес (ділянка AB). У внутрішньодифузійній або кінетичній області ділянка CD паралельна осі абсцис, а далі, по мірі зростання ω прискорюється перемішування, знижується ΔC і зменшується u . Нарешті, після точки E настає повне перемішування.

При виборі найвигіднішої макроструктури каталізатора, що відповідає його максимальній активності, слід враховувати характерні особливості кожної області протікання процесу, щоб досягти високих швидкостей процесу.

3.4. Отруєння каталізаторів

Отруєння каталізатора — це часткова або повна втрата активності під дією невеликої кількості речовин, званих контактними отрутами. Вони звичайно поступають з початковою реакційною сумішшю, яку тому необхідно ретельно очищати. Виходячи з цього, стійкість каталізатора до дії контактних отрут є найважливішим критерієм його застосування у виробництві. Втрата активності відбувається внаслідок часткового або повного виключення активної поверхні каталізатора. При отруєнні контактних мас розрізняють істинне отруєння і блокування.

Істинне отруєння настає при хімічній взаємодії отрути з каталізатором з утворенням каталітично неактивної сполуки. При цьому зростає енергія активації E . Характер отруєння змінюється зі збільшенням дії отрути на каталізатор.

Ступінь отруєння (Y_0) дорівнює:

$$Y_0 = \frac{K_0}{K}, \quad (3.11)$$

де K_0 — константа швидкості на отруєному каталізаторі; K — константа швидкості на неотруєному каталізаторі.

Швидкість реакції отруєння каталізатора, що має порядок « n », дорівнює:

$$u = K \cdot C_{\text{я}}^n, \quad (3.12)$$

де $C_{\text{я}}^n$ — концентрація отрути.

Окрім цього рівняння, є вираз Борескова для розрахунку отруєння каталізатора:

$$\alpha = \frac{2,3}{C_{\text{я}}} \lg \frac{K}{K_0}. \quad (3.13)$$

Кількість отрути, достатня для отруєння каталізатора дуже мала. Так, втрата активності нікелевого каталізатора в реакціях гідрування настає у присутності ціаністого водню в співвідношенні 1:2000000, H_2S — 1:3000000.

При використанні каталізатора нанесеного типу, деякі носії зв'язують отруйну домішку для захисту каталізатора. Отруєння може бути зворотним.

На рис. 3.4 (крива 1) активність знижується до певного рівня, відповідно до концентрації отруйної домішки, а потім, при подальшому збільшенні часу отруєння τ_0 , залишається незмінною. Після виключення отрути з газової суміші активність каталізатора відновлюється по кривій 2.

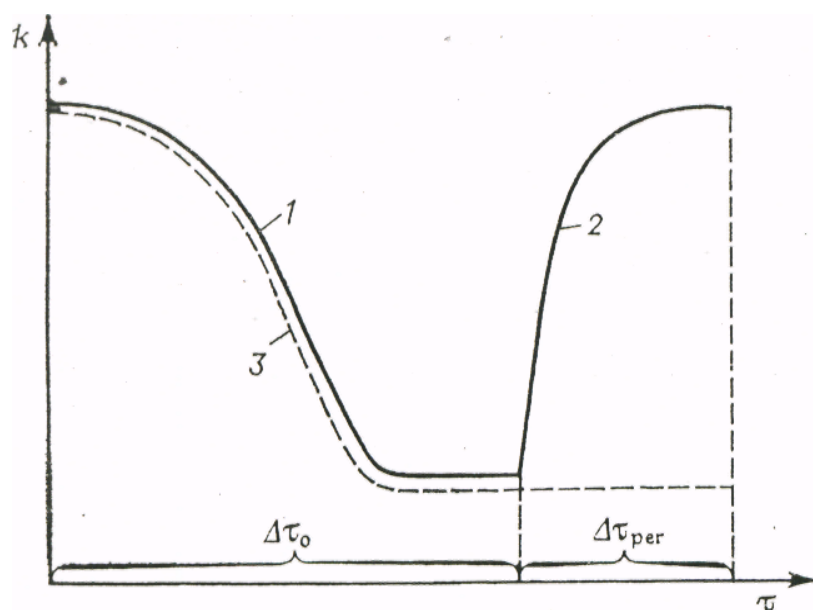


Рис. 3.4. Зміна константи швидкості реакції в часі: 1 — при зворотному отруєнні; 2 — при відновленні активності (поступає без отрути); 3 — при необоротному отруєнні; $\Delta\tau_0$ — період отруєння, $\Delta\tau_{\text{рег}}$ — період регенерації активності

Встановлено, що при окисненні SO_2 на ванадієвому каталізаторі присутність сполук миш'яку викликає як незворотне (хімічне), так і зворотне (сорбційне) отруєння.

Активність каталізатора може зменшуватися не лише при істинному отруєнні, але і внаслідок зміни структури та характеристик, а також при механічному екрануванні поверхні каталізатора пилом або твердими речовинами, що утворюються при каталізі (блокування).

Навуглецевування каталізаторів спостерігається в багатьох процесах: крекінг, риформінг і т.д. Кокс, який утворився на поверхні каталізатора, завжди вміщує деяку кількість водню і за хімічною будовою являє собою висококонденсовані ароматичні вуглеводні. Фактичний вміст коксу залежить від температури, природи сировини, пористої структури і хімічного складу каталізатора. Його відкладення відбувається до певної межі ($C_{\text{пред}}$).

Так, для алюмосилікатного каталізатора $C_{\text{пред}}$ не більше 48 %. При протіканні реакції в дифузійній області відкладення коксу описується рівнянням:

$$C_{\text{max}} = l^{h/2} \sqrt{\frac{rD}{2KC_0^{n-1}}}, \quad (3.14)$$

де l — довжина пори каталізатора; C_0 — концентрація реагуючої речовини біля гирла пор; n — порядок реакції; $r_{\text{ср}}$ — середній радіус пор.

При блокуванні не змінюється ні енергія активації каталізатора, ні його вибірковість, оскільки дія блокуючої речовини зводиться до виключення певних ділянок активної поверхні.

3.5. Регенерація контактних мас

Регенерація контактних мас така ж специфічна, як і їх отруєння. Шляхи відновлення активності:

- летюча отрута може бути видалена з поверхні каталізатора струмом чистого газу, рідини або підвищенням температури;
- при хімічній взаємодії з реагентами отрута може перейти в нетоксичну, слабо адсорбовану форму;
- запропоновані методи магнітної обробки каталізатора.

Наприклад, каталізатори, що втратили активність внаслідок блокування при коксоутворенні, регенерують шляхом випалення коксу киснем повітря при 550...700 °С.

Металеві контакти, нікелеві маси регенерують, промиваючи їх лугами, спиртом, кислотами і т.д.

Незворотно-отруєні платинові каталізатори на силікатному носії, сріблі пемзі, БАВ, регенерують витяганням з них платини, срібла, ванадію кислотами або лугами з подальшим використанням металів [2].

Контрольні питання

1. Якими характеристиками має володіти каталізатор?
2. Що таке селективність каталізатора?
3. Сформулюйте визначення температури запалювання каталізатора?
4. Що таке контактна маса?
5. Що являє собою промотор?
6. На які класи розподіляються промотори?
7. Які каталізатори являються змішаними?
8. Назвіть каталізатори на носіях.
9. Що таке активність каталізатора?
10. Чим характеризується пориста структура каталізатора?
11. Які існують отруєння каталізатора?
12. Що являє собою регенерація контактних мас?
13. Яким буває отруєння каталізатора?
14. Назвіть шляхи відновлення каталізатора після отруєння.

4. ПРОМИСЛОВИЙ КАТАЛІЗ

4.1. Класифікація каталітичних процесів

Класифікація каталітичних процесів за фазовим станом має вирішальний вплив на устрій каталітичних реакторів. У разі застосування твердих каталізаторів за видом основної фази всі каталітичні процеси можна розділити на газові і рідинні.

Велику частину каталізаторів, що виробляються, застосовують в даний час для прискорення реакцій у газовому середовищі. Каталітичні процеси проводять також при різноманітних параметрах технологічного процесу.

Приклад:

- температура коливається близькою від нуля і до 1200 °С;
- тиск — від вакууму до 100 МПа;
- швидкість руху газової суміші — від декількох сантиметрів до декількох метрів на секунду;
- час контакту — від тисячної частки секунди до декількох хвилин;
- висота шару — від міліметрів до метра;
- каталізатори — з розмірами зерен від декількох мікрометрів до 1,5 см, різної форми.

За температурним режимом каталітичні процеси і відповідні їм реактори ділять на: адіабатичні, ізотермічні і політермічні.

Адіабатичні процеси проходять без відведення або підведення теплоти з шару каталізатора при ламинарному потоці газу. В результаті температура по висоті шару змінюється по рівнянню адіабати пропорційно тепловому ефекту g_p , концентрації $C_{\text{п}}$ (основний початковий реагент) і ступеню його перетворення x .

Наприклад, для одношарового апарату застосовують наступне рівняння:

$$t_{\text{к}} = t_{\text{п}} \pm \frac{Q_{\text{р}}}{G_{\text{с}} \cdot \bar{c}}, \quad (4.1)$$

«+» — для екзотермічних реакцій;

«-» — для ендотермічних реакцій,

де $t_{\text{к}}$, $t_{\text{п}}$ — початкова і кінцева температура на вході газу в шар каталізатора і на виході; $Q_{\text{р}}$ — загальна кількість теплоти, що виділяється в результаті реакції; $G_{\text{с}}$ — кількість реакційної суміші; \bar{c} — середня теплоємність.

$$t_{\text{к}} - t_{\text{п}} = \Delta t; \quad \Delta t = \lambda_{\text{а}} \cdot x, \quad (4.2)$$

де $\lambda_{\text{а}}$ — коефіцієнт адіабатичного розігрівання газової суміші, рівний тангенсу нахилу адіабатичної лінії до осі ординат; x — ступінь перетворення.

$$x_{\text{а}} = \frac{Q'_{\text{р}}}{G_{\text{с}} \cdot \bar{c}} = \frac{q_{\text{р}} \cdot C_{\text{u}}}{\bar{c}}, \quad (4.3)$$

де $Q'_{\text{р}}$ — загальна кількість теплоти при $x = 1$; C_{u} — концентрація основного реагенту; $q_{\text{р}}$ — тепловий ефект реакції на одиницю початкової речовини.

У промисловості також застосовують багат шарові контактні апарати, тоді рівняння адіабати має вигляд:

$$t_{\text{к}} = t_{\text{п}} \pm x_{\text{а}} \cdot (x_{\text{к}} - x_{\text{п}}), \quad (4.4)$$

де $x_{\text{к}}$, $x_{\text{п}}$ — ступінь перетворення початкової речовини на вході в шар каталізатора і на виході.

Ізотермічні процеси протікають при постійній температурі у всьому шарі каталізатора, тобто в будь-якій точці $t = t_{\text{к}}$. Це — апарати киплячого шару, в яких температурний режим близький до ізотермічного (при перемішуванні зерен каталізатора).

Якщо в цих реакторах немає теплообмінних елементів, то він є одночасно ізотермічним і інтегрально адіабатичними.

Перевага ізотермічного процесу в тому, що його середньогодинна температура більша середньогодинної температури адіабатичного процесу в m разів:

$$m = \frac{t_{\text{к}} \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{t_{\text{п}}}{t_{\text{к}}}}{t_{\text{п}} - t_{\text{к}}} . \quad (4.5)$$

Розробка технологічного процесу приготування каталізаторів з низькою температурою закіпання має найбільше значення для адіабатичних процесів у нерухомому шарі, а для ізотермічних процесів — в киплячому шарі каталізатора.

Політермічні процеси, в яких тепловий ефект реакції частково компенсується за рахунок підведення або відведення теплоти, здійснюються в трубчастих контактних апаратах, при цьому каталізатор розташовується в трубах або в міжтрубному просторі.

Порівняння температурних режимів для одношарових реакторів наведено на рис. 4.1.

З рисунка видно, що політермічний процес в одному шарі каталізатора дає можливість підвищувати вихід в порівнянні з адіабатичним. Політермічний процес при повній компенсації теплового ефекту переходить в ізотермічний і досягаються щонайвищі ступені перетворення.

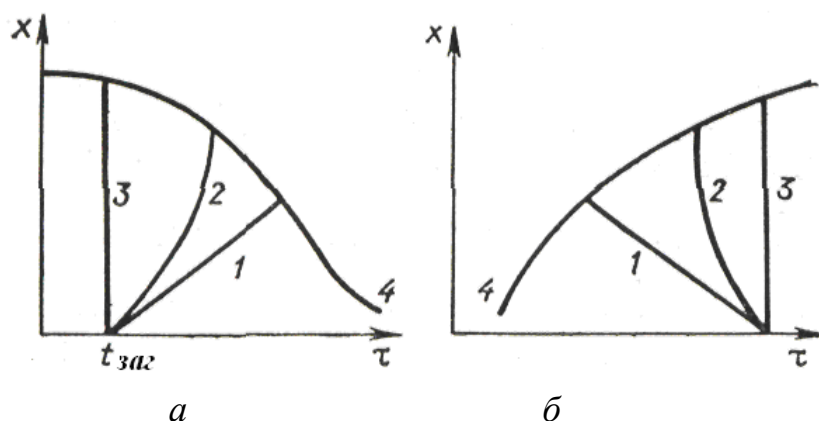


Рис. 4.1. Порівняння температурних режимів оборотних реакцій в одношарових реакторах для екзотермічних (а) і ендотермічних (б) процесів: 1 — адіабата; 2 — політерма; 3 — ізотерма; 4 — рівноважна крива

4.2. Основні типи реакторів

За ступенем змішування початкових реакторів з продуктами реакції розрізняють граничні режими ідеального витіснення і повного (ідеального) змішування, а також проміжні режими неповного змішування, які характерні для виробничих реакторів.

Режим ідеального витіснення характеризується таким ламінарним перебігом потоку реагентів, при якому будь-який елемент об'єму рухається по висоті (довжині) апарату паралельно іншим елементам, не змішуючись з іншими попередніми і подальшими елементами.

Час перебування τ в реакторі будь-якої молекули τ' дорівнює середньому часу перебування ($\tau_{\text{ср}}$):

$$\tau' = \tau_{\text{ср}} = \frac{v}{V_c} = \frac{H}{\omega}; \quad \tau_{\text{ср}} = \frac{\tau_{\text{ф}}}{E}, \quad (4.6)$$

де H — висота реакційного об'єму; v — повний об'єм шару каталізатора; ω — лінійна швидкість газу, віднесена до повного перерізу апарата; V_c — об'ємна швидкість; E — порозність шару.

До режиму ідеального витіснення наближається процес у виробничих реакторах з нерухомим шаром каталізатора при значній висоті останнього ($H : D_a \geq 2$) (рис. 4.2).

У технічній літературі для визначення режиму використовують вираз швидкості $\omega < 1$ м/с.

$$U = \frac{dG_n}{d\tau} = K \cdot v \cdot \Delta C, \quad (4.7)$$

де v — загальний або вільний об'єм шару каталізатора; K — константа швидкості.

Режим повного змішування характеризується турбулентним змішенням потоку реагентів, при якому будь-який елементарний об'єм суміші миттєво перемішується з усім вмістом реактора. Час перебування окремих молекул змінюється від нуля до безкінечності ($\tau' \neq \tau_{\text{ср}}$). В таких реакторах температура і концентрації реагентів постійні (реактори киплячого шару).

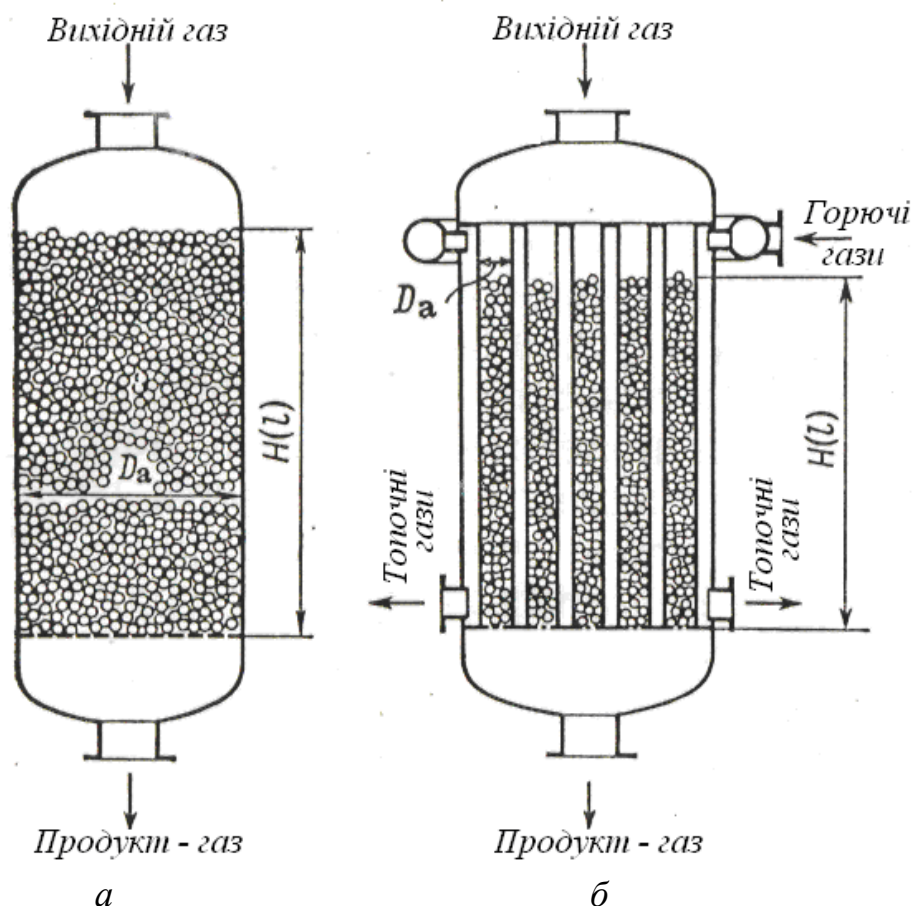


Рис. 4.2. Каталітичні реактори фільтруючого шару з режимом роботи, близьким до витіснення: *a* — однозливний адіабатичний; *б* — трубчатий полімерний

У проточних реакторах реагенти змішуються з продуктами реакції на вельми малій висоті шару. Концентрація початкової речовини постійна по всій висоті шару і дорівнює кінцевій концентрації C_k . Швидкість процесу визначається співвідношеннями:

$$u = \frac{G_n}{\tau}, \quad u = \frac{C_n}{\tau}, \quad u = \frac{x}{\tau} \quad (4.8)$$

При цьому константа швидкості буде іншою, ніж для режиму ідеального витіснення, і значення її більше, ніж в реакторах витіснення:

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{1-x} \quad (\text{это } 1 \text{ или } l) \quad (4.9)$$

Рівняння для визначення часу контакту газу в реакторі змішування наступне:

$$\tau = \frac{C_{AH} \cdot x}{K \cdot C_A^n}, \quad (4.10)$$

де A — основна речовина; n — порядок реакції; C_{AH} — початкова концентрація основної початкової речовини; x — ступінь перетворення основної речовини.

У реакторах з нерухомим шаром каталізатора гідравлічний опір ΔP зростає зі зменшенням розміру зерна каталізатора, а в реакторах з киплячим шаром (КС) не залежить від розміру зерна, тому в них застосовують дрібнозернисті каталізатори. В реакторах КС немає місцевих перегрівів в шарі і в зерні каталізатора, температура по висоті шару постійна. В реакторах з нерухомим шаром (особливо в трубчастих) для усунення місцевих перегрівів або охолоджуваль застосовують каталізатори з підвищеною теплопровідністю (рис. 4.3).

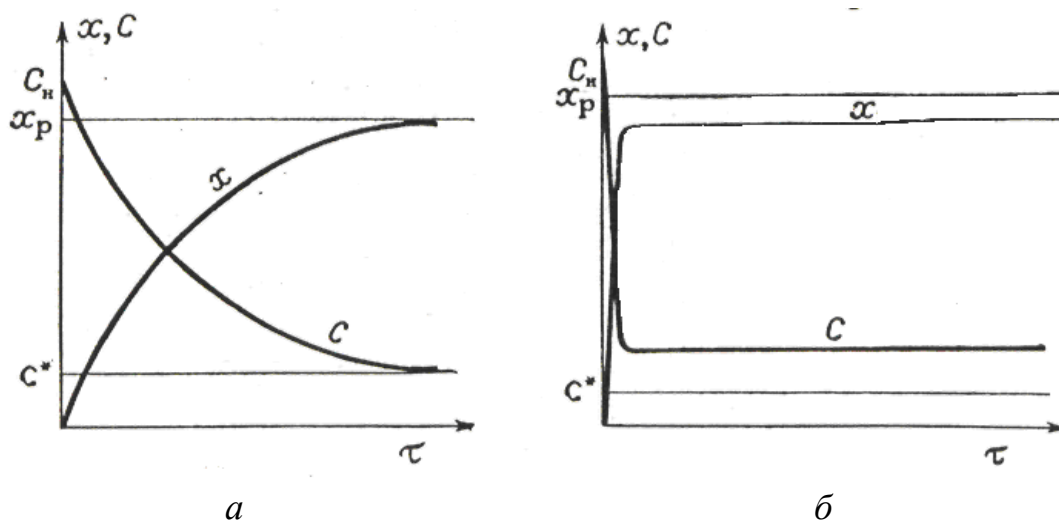


Рис. 4.3. Залежність ступеня перетворення x (виходу продукту) і концентрації початкової речовини C від часу: a — ідеального витіснення; b — повного зміщення [3].

Контрольні питання

1. Наведіть класифікацію каталітичних процесів за фазовим складом.
2. Як поділяють каталітичні процеси за тепловим ефектом?
3. Дайте характеристику технологічних режимів за ступенем змішування початкових речовин з продуктами реакції.
4. Як виражається швидкість каталітичних процесів.
5. Назвіть типи реакторів, які застосовуються при проведенні каталітичних процесів.
6. Які реактори використовують при режимі повного змішування?
7. Як визначається час контакту газу в реакторі?
8. Від чого залежить гідравлічний опір в реакторах з нерухомим шаром каталізатора?
9. Як поділяються каталітичні процеси, та, відповідно, і реактори в залежності від температурного режиму?
10. Як протікають адіабатичні каталітичні процеси?
11. Дайте характеристику ізотермічного процесу, який протікає в шарах каталізатора.
12. Який перебіг політермічних процесів, наприклад, в трубчастих реакторах?
13. Як залежить ступінь перетворення речовин від часу?

5. ВИРОБНИЦТВО КАТАЛІЗАТОРІВ

5.1. Етапи виробництва контактних мас

Виробництво контактних мас включає наступні етапи:

1. Отримання початкового твердого матеріалу, який містить речовини, що підлягають надалі видаленню. Початковими твердими матеріалами можуть служити: при виготовленні Al_2O_3 — виділений з розчину гель, наприклад, $Al(OH)_3$; при виготовленні металевих і оксидних каталізаторів — солі нестійкої або летючої кислоти (нітрати, карбонати, ацетати, хромати і ін.).

2. Виділення з'єднання, яке є каталізатором. З початкового матеріалу видаляють термічним розкладанням, вилуговуванням або іншим способом зайві речовини. Каталізатор виділяється у вигляді самостійної об'ємної фази.

3. Зміна складу каталізатора при взаємодії з реагентами і під впливом умов реакції.

За способами виробництва контактні маси умовно ділять на:

- маси осадження;
- контактні маси на носіях, одержані механічним змішуванням компонентів;
- плавлення;
- скелетні;
- природні;
- органічні;
- цеоліти;
- колоїдні.

Початкова сировина для приготування каталізаторів повинна задовольняти певним вимогам:

- постійність хімічного і фазового складу;
- відсутність шкідливих домішок;
- необхідний розмір частинок;
- вологість;
- спосіб і тривалість перемішування.

Фазовий склад сировини впливає на пористу структуру каталізатора. Можливе джерело домішок — технічна вода, що використовується для розчинення (іноді використовують дистильовану воду). Апаратура, в якій готують каталізатор, повинна бути антикорозійною, не має утворювати окалину.

Основні процеси виробництва каталізаторів: гідродинамічні, теплові, дифузійні, механічні, хімічні.

Принципово можливі наступні способи формування каталізаторів і носіїв:

- коагуляція в краплі і сушка в розпилюючій сушарці;
- екструзія — коли вологий осад видавлюють у вигляді шнура з безперервно діючого шнекового або гідравлічного пресу. Форма і поперечний розмір гранул визначається отворами у формуючій головці пресу. На виході шнур контактної маси ріжуть ножом, що обертається, або натягнутою струною;

- таблетування, проводять на таблеткових машинах під тиском 30 МПа (300 кг/см²). Гранули одержують у вигляді циліндрів, кілець, зірочок і т.д. В якості матеріалів для зв'язування використовують тальк, графіт, рідке скло;

- вмазування пасти в отвір перфорованої сталевий пластини. Такий спосіб можливий для грануляції осадів різної природи і консистенції;

- грануляція на тарілчастому грануляторі. Використовується при виготовленні контактів механічним змішуванням компонентів.

Метод приготування визначає ступінь дисперсності каталітичного компоненту, форму, пористу структуру, а отже, і активність контактної маси.

В осаджених каталізаторах властивості каталізатора залежать від рН середовища, концентрації початкових розчинів, температури, швидкості осадження, часу дозрівання осаду, промивки, термообробки. Механічна міцність гранул досягається правильно вибраним способом формування, умовами термообробки. Каталізатори, призначені для експлуатації в киплячому шарі отримують нанесенням компонентів на міцні носії або сплавленням початкових складових.

Із осаджених каталізаторів для використання в апаратах із завислим шаром каталізатора найбільш придатні алюмосилікати, алюмогелі, силікагелі.

5.2. Осаджені контактні маси, технологічна схема отримання

Методом осадження компонентів з розчинів одержують близько 80 % каталізаторів і носіїв. У технічному відношенні недолік такого методу — значна витрата реактивів і велика кількість стічних вод. Залежно від природи осаду, що випадає, ці контактні маси умовно можна розділити на сольові, кислотні і оксидні.

Приклад: оксидозалізні компоненти з різними промоторами, що використовуються при конверсії оксиду вуглецю з водяною парою. Різні силікагелі, алюмогелі, алюмосилікати, вживані для крекінгу, гідратації, алкілірування і т.д.

Виділяють наступні стадії технологічної схеми отримання осаджених контактних мас:

1. *Розчинення* — процес переходу твердої фази в рідку. Середня швидкість процесу, яка визначається кількістю речовини G_p , що розчиняється за час τ , дорівнює:

$$\frac{G_p}{\tau_p} = \frac{D}{\delta} \cdot F_{\phi} (C_p - C_o) = \beta \cdot F_{cp} (C_p - C_o), \quad (5.1)$$

де δ — товщина дифузійного прикордонного підшарку; F_{cp} — середня поверхня розчинення; C_p , C — концентрація насиченого розчину і середня концентрація речовини, що розчиняється; β — коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі.

Чинники, що прискорюють розчинення — перемішування, температура, подрібнення початкової сировини.

Із зростанням температури збільшується значення коефіцієнта дифузії D .

Розчинення проводять в реакторах з механічним або пневматичним перемішуванням.

Загальна технологічна схема отримання осаджених контактних мас наведена нижче (рис. 5.1).

2. *Осадження* — процес осадження твердої фази в результаті хімічної реакції при змішуванні розчинів початкових компонентів.

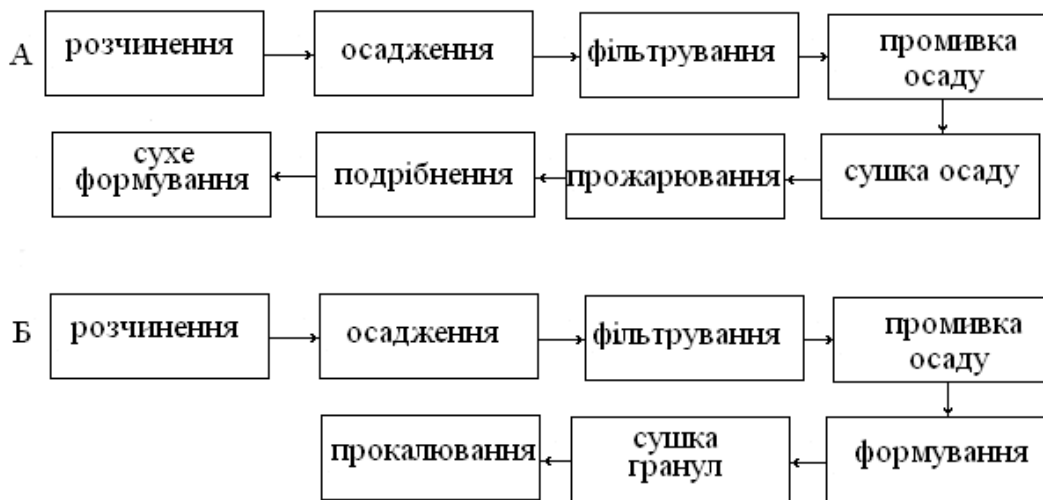


Рис. 5.1. Загальна технологічна схема отримання осаджених контактних мас: А — при сухому способі формування; Б — при вологому способі формування

Число кристалізації n пов'язане із ступенем перемішування $\frac{C}{C_p}$ співвідношенням:

$$n = A \left(\frac{C}{C_p} - 1 \right), \quad (1 \text{ или } l) \quad (5.2)$$

де A — коефіцієнт пропорційності; C — концентрація розчину.

Швидкість осадження частинок кулястої форми можна розрахувати за рівнянням:

$$\omega_0 = d_3^2 \cdot \frac{\rho_{\text{ТВ}} - \rho}{18\mu}, \quad (5.3)$$

де d_3 — діаметр частинок (зерна); $\rho_{\text{ТВ}}$ — щільність твердої частинки; η — густина середовища; μ — в'язкість середовища.

Швидкість осадження не кулеподібних частинок:

$$\varpi'_{oc} = \phi \cdot \varpi_{шц}, \quad (5.4)$$

де ϕ — поправочний коефіцієнт форми;

- для крупних частинок $\phi \approx 0,77$;
- для незграбних $\phi \approx 0,66$;
- для довгастих $\phi \approx 0,58$;
- для пластинчастих $\phi \approx 0,43$.

3. *Фільтрування* — стадія, за якої швидкість процесу пропорційна рушійній силі і обернено пропорційна опорю:

$$\frac{dv_{\phi}}{d\tau_{\phi}} = \frac{S_{\phi} \cdot \Delta P}{\mu_{ж} (R_{oc} + R_{\phi.п.})}, \quad (5.5)$$

де v_{ϕ} — об'єм фільтру; τ_{ϕ} — тривалість фільтрування; S_{ϕ} — поверхня фільтрування; ΔP — різниця тиску; R_{oc} — опір шару осаду; $R_{\phi.п.}$ — опір фільтруючої перегородки.

4. *Промивка*. Промивання осаду на фільтрі дозволяє невеликою кількістю промивного розчину витіснити захоплений осадом фільтрат.

Після фільтрування і промивки осади містять біля 10...60 % вологи, яку необхідно видалити при сушці.

5. *Сушка*:

а) конвективна — безпосередній опір осаду з сушильним агентом;

б) контактна — передача тепла від стінки сушарки до матеріалу;

в) електрична — з використанням струмів високої частоти.

Швидкість сушки $u = \frac{dw}{d\tau}$ визначають по зменшенню вогкості матеріалу за деякий проміжок часу.

Використовують тунельні, стрічкові, розпилюючі сушарки, апарати киплячого шару, печі, що обертаються.

6. *Прожарювання*. Процес проводять при температурі, рівній або перевищуючій температуру каталітичної реакції.

Застосовують:

- прожарювальні печі з обігрівом каталізатора повітрям або димовими газами (печі, що обертаються);

- реактори шахтного типу, зваженого шару і муфельні печі з електричним нагрівом.

За схемою А проводять сухе формування матеріалу методом таблетування, грануляцію на тарілчастому грануляторі, подрібнення.

Для каталізаторів, що отримують за схемою Б, придатні різні способи формування вологої пасти.

Для осаджених каталізаторів найбільш характерна технологія великотонажного виробництва гранульованого алюмосилікатного каталізатора крекінгу нафтопродуктів [1, 3].

5.3. Виробництво алюмосилікатних каталізаторів

Освоєно виробництво різних типів алюмосилікатних каталізаторів: таблетованих, гранульованих (кулькових), мікросферичних, які різняться не тільки способом формування, але і вмістом Al_2O_3 (від 7 до 30 %), різних домішок і добавок. Вони є змішаними оксидами алюмінію і кремнію, що містять, як активатор, невелику кількість води. Алюмосилікатні каталізатори — це типові каталізатори кислотного-основного каталізу.

Розглянемо технологію виробництва мікросферичного каталізатора, що використовується в каталітичних крекінг-процесах в киплячому шарі каталізатора

Насипна щільність, $г/см^3$ — 0,7... 0,8.

Хімічний склад каталізатора (мас. %):

SiO_2 — 86...87 %,	$CaO, Na_2O, MgO \approx 1,0$ %,
Al_2O_3 — 12...13 % ,	FeO_3 не > 0,2 %.

Каталітична фабрика має три основні відділення:

- сировинне;
- формувальню-промивню;
- сушильно-прожарювальню.

Сировинне відділення складається з двох блоків і включає операцію приготування рідкого скла (рис. 5.1) і сульфатнокислого розчину сульфату алюмінію (рис. 5.2).

Розчин рідкого скла готують з твердої суміші солей натрію полікремневих кислот ($(n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Na}_2\text{O})$, відношення $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2 \dots 3$). Причому, чим вище співвідношення, тим менша витрата компонентів при виробництві каталізаторів.

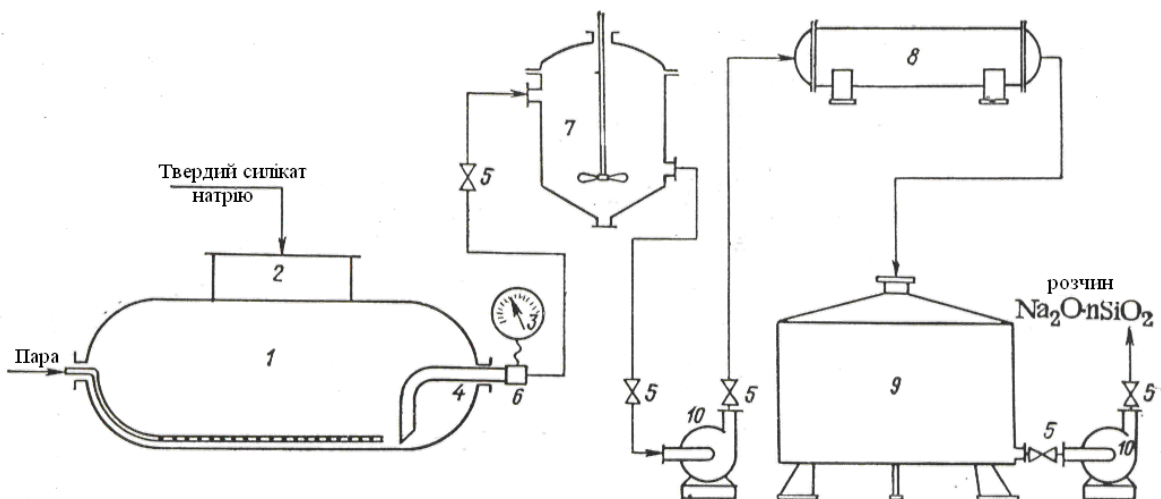


Рис. 5.1. Схема приготування розчину рідкого скла: 1 — автоклав-розчинник; 2 — люк; 3 — манометр; 4 — сифонова труба; 5 — засувка; 6 — сполучна муфта; 7 — змішувач для розбавлення; 8 — фільтр-прес; 9 — ємність для фільтрату; 10 — відцентровий насос.

Силікатну глибу — сировину готують на скляних заводах. Її подрібнюють у дробарці до шматків розміром 10...15 мм. Це прискорює процес розчинення, який проводять в автоклавах, що обертаються (1). Зважену у дозаторі глибу підтягують до люка автоклава, в який попередньо заливають певну кількість води. Потім люк (2) закривають і в автоклав подають перегріту водяну пару під тиском 0,5...0,6 МПа, з температурою близько 200...220 °С.

У результаті варіння утворюється розчин з густиною $1,35 \dots 1,45 \text{ см}^3$. Видавлений з автоклава розчин, розбавляють водою в змішувачі (7), відстоюють і подають насосом (10) на фільтр-прес (8). Відфільтрований розчин самопливом поступає у вільну місткість (9), де його доводять до потрібної концентрації.

Кількість води, необхідну для отримання робочої концентрації розчину, визначають за формулою:

$$\alpha = v_p \cdot \frac{N - N_1}{N_1}, \quad (5.6)$$

де v_p — об'єм розчину, л; N — нормальність концентрованого розчину; N_1 — нормальність розчину, задана за нормами технологічного режиму.

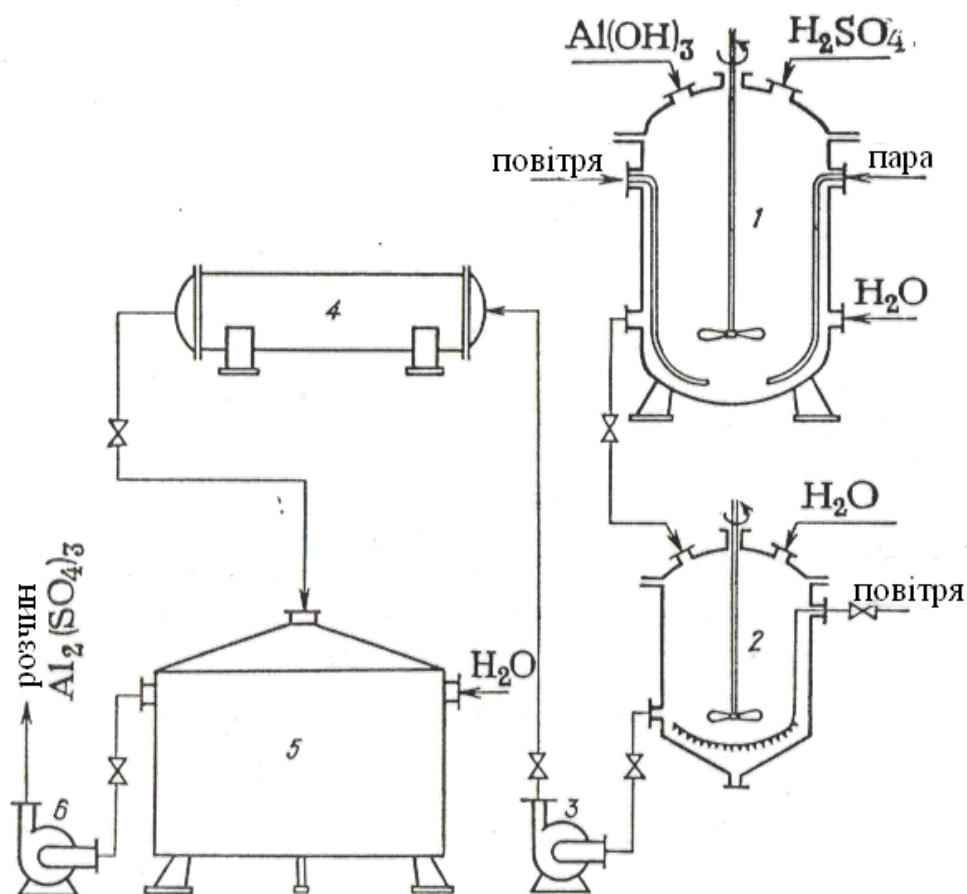
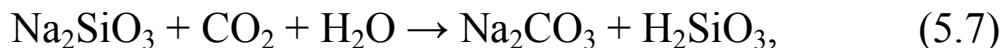


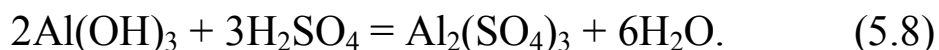
Рис. 5.2. Схема приготування розчину сульфату алюмінію: 1 — реактор; 2 — розбавлювач; 3, 6 — насоси; 4 — фільтр-прес; 5 — ємність для фільтрату

Враховуючи, що рідке скло при зіткненні з повітрям покривається желатиноподібною кіркою внаслідок протікання реакції



одержаний розчин необхідно швидко використовувати або зберігати в закритій тарі.

Сульфат алюмінію готують за реакцією:



З глиноземних заводів поступає гідроксид алюмінію, його контролюють на вміст Fe і SiO₂. Збільшення кількості SiO₂ додає розчину Al₂(SO₄)₃ нестійкість; збільшення Fe посилює закоксовування каталізатора.

Для приготування розчину сульфату алюмінію в освинцьований реактор (1), заливають воду, потім 50 %-у H₂SO₄ і, нарешті, подають порошкоподібний Al(OH)₃ при безперервному перемішуванні парою (якщо температура дорівнює 100 °C) або повітрям при $t > 120$ °C. Реакція — екзотермічна. Компоненти беруть в стехіометричному співвідношенні. Кінець варіння визначають за кількістю вільної кислоти, що не увійшла до реакції.

Концентрація кислоти не повинна перевищувати 2...3 г/дм³. Далі розчин зливають в розбавлювач 2, попередньо заповнений водою на 1/3 об'єму, розбавляють водою при перемішуванні повітрям, дають відстоятися і остигнути.

Розбавлений розчин насосом 3 подають на рамний дерев'яний фільтр-прес 4. Фільтрований розчин подають до ємності 5, викладену всередині свинцем для захисту від корозії. В ємності 5 розчин доводять до робочої концентрації розбавленням водою і подають у відділення осадження каталізатора.

Формувально-промивне відділення включає: вузол формування мікросферичного алюмосилікатного гідрогелю і вузол мокрої обробки гідрогелю. Це головне відділення, тобто тут закладається структура майбутнього каталізатора.

При змішуванні розчину рідкого скла і сульфату алюмінію утворюється колоїдний розчин. Розчин $Al_2(SO_4)_3$ підкислюють сульфатною кислотою для поліпшення структури гранул. Кількість кислоти для підкислення обчислюють за формулою:

$$\alpha_k = \frac{v_p \cdot C_k}{\rho_k},$$

де C_k — концентрація кислоти в готовому розчині, $кг/м^3$; ρ_k — густина, $кг/м^3$.

Для отримання мікросферичного каталізатора струмінь золю розпилюють стислим повітрям в шар формувального масла (в даному випадку мається на увазі трансформаторне масло) (рис. 5.3).

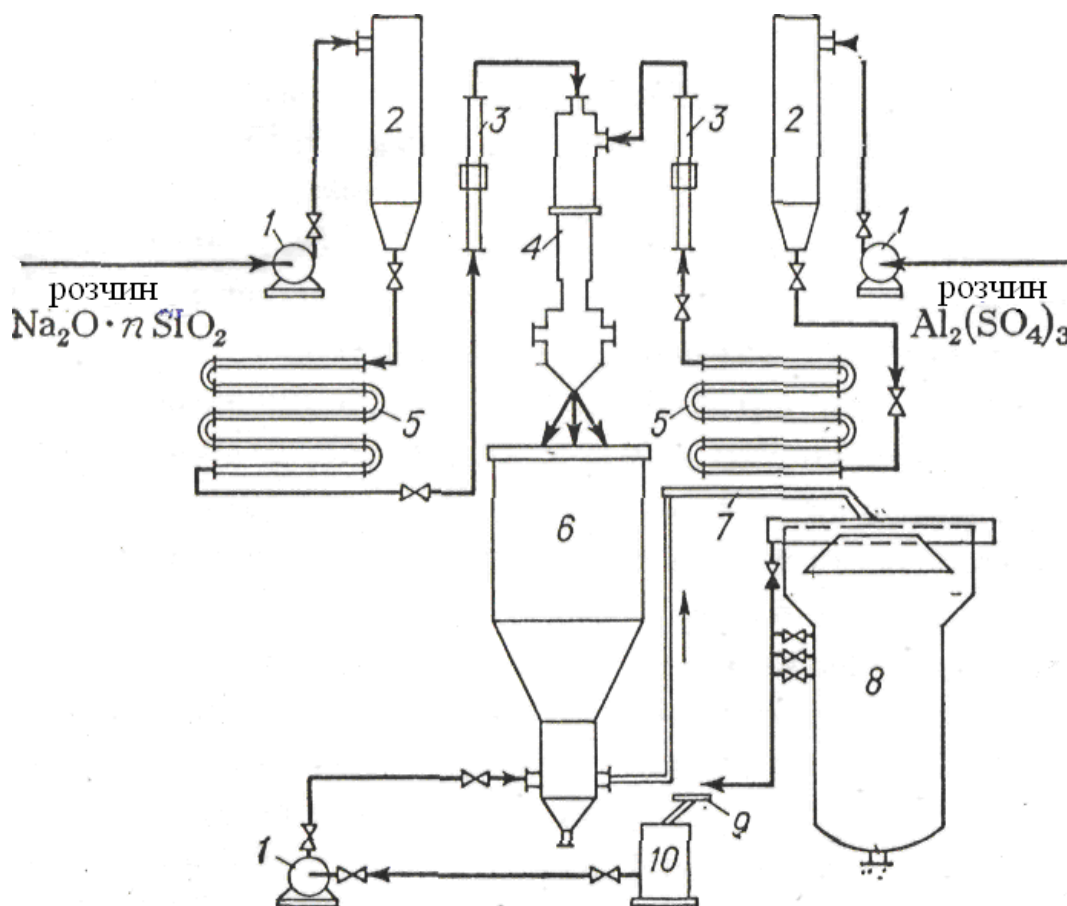


Рис. 5.3. Схема формування мікросфер: 1 — насоси; 2 — напірні баки; 3 — ротаметри; 4 — змішувач-розпилювач; 5 — холодильники; 6 — формувальна колонка; 7 — транспортуючий жолоб; 8 — промивальний чан; 9 — розподільчий жолоб; 10 — ємність для води.

У формувальну колону 6 діаметром 1,5 м закачують на 2,8...3 м по висоті формувальне масло, налагоджують циркуляцію формувальної води (зм'якшеної води). Із ємності 10 воду насосом подають у нижню частину колони. По виносній трубі вода підіймається в жолоб 7, по якому зливається в промивальний чан 8. Далі вода зливається в розподільний жолоб 9 і повертається в промивальну ємність 10. Робочі розчини алюмінію і рідкого скла насосами 1 з робочих ємностей закачуються в напірні бачки 2. Температура формування підтримується на рівні 10...12 °С. Для цього розчини охолоджують в холодильниках 5. Розпиляють суміш за допомогою змішувача-розпилювача 4. Тиск повітря — не 0,1 МПа. Температура масла і води — 25...30 °С. Для підігріву масла колона забезпечена штуцером, через який вводять гостру пару. Щоб виключити зависання гелю в колоні, в нижню частину підводиться повітря для періодичного перемішування. Проходження краплі через шари масла відбувається за 8...11 секунд, а коагуляція настає через 5...8 секунд. Швидкість коагуляції зростає із збільшенням температури і залежить від рН середовища. У міру проходження через шар масла найдрібніші крапельки приймають форму мікросфер і переходять в твердий гель. Час проходження кульок через шар масла — 12...14 секунд. Одержаний гель складається з 90 % води і 10 % сухої речовини. Пройшовши шар масла, гранули поступають в потік води, підхоплюються і виносяться з колони в жолоб 7 і далі — в промивний чан 8. Відбірник 2 перешкоджає попаданню каталізатора в переливну кишеню 1 під час перемішування повітрям, температура термообробки — 48...50 °С, тривалість процесу — 6 годин.

Активація полягає в обробці каталізатора слабким розчином 0,08...0,1н сульфату алюмінію, в результаті чого йде катіонообмін: неактивні Na^+ обмінюються на активні Al^{3+} .

Тривалість процесу — 12 годин, вміст Na знижується з 6...0,2 %, а алюмінію — підвищується до 12...13 %.

Процес активації полягає у наступному. Із ємності активуючий розчин насосом закачують в перший по ходу промивальний чан. Розчин проходить через шар каталізатора.

Після активації гранули промивають водою для видалення SO_4^{-2} , Na^+ . Тривалість промивки — 24 години при 45...50 °С.

Сушильно-промивальне відділення. Промитий каталізатор вивантажують в проміжну ємність у вигляді суспензії. Далі здійснюється сушка у вертикальній розпилюючій сушарці в струмі гарячих димових газів, які рухаються від низу до верху. У середині сушарки є сировинна ємність, з якої суспензія невеликим струменем зливається в розпилюючі форсунки, в яких вона підхоплюється з двох сторін повітрям і у вигляді віяла розпилюється зверху в сушильну колону.

Температура розподіляється:

- вгорі — 315...325 °С;
- середина — 375...390 °С;
- внизу — 475...485 °С

При цьому вологість знижується до 8...10 %.

Висушений каталізатор опускається в інжектор і транспортується димовими газами з температурою, що дорівнює 430...450 °С, в циклон, з якого зсипається в бункер прожарювальної печі.

Прожарювання мікросфер здійснюється в печі киплячого шару. Каталізатор прожарюють 10 годин при температурі 600...650 °С. Через 4...6 годин температура низу колони падає до 80...90 °С. При цій температурі каталізатор вивантажують в металеві бочки. Середня вологість прожареного каталізатора складає 0,8...1 %.

При температурі процесу глинозем Al_2O_3 , що входить до складу каталізатора, переходить в каталітично активну форму.

Контрольні питання

1. Які показники визначають якість каталізаторів?
2. Які етапи включає виробництво контактних мас?
3. Що являється сировиною для виробництва каталізаторів?
4. Що є джерелом домішок для каталізаторів?
5. Назвіть способи формування каталізаторів.
6. Які існують методи приготування контактних мас?
7. Що являє собою осаджені контактні маси?
8. Які існують способи формування осаджених контактних мас?
9. Назвіть етапи процесу прожарювання контактних мас.
10. Дайте характеристику процесу фільтрації.
11. Як розділяють сушку каталізатора за методами підводу тепла?
12. Дайте характеристику процесу формування каталізатора.

6. ПРИГОТУВАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ МЕТОДОМ ПЛАВЛЕННЯ ПОЧАТКОВИХ СКЛАДОВИХ

6.1. Загальні відомості про плавлені каталізатори

Окремі представники плавлених каталізаторів, такі як каталізатори синтезу аміаку і окиснення NH_3 , набули широкого використання. Промисловість випускає два типи плавлених каталізаторів: металеві і оксидні.

Плавлення — процес переходу кристалічного твердого тіла в рідину, протікає при постійній температурі, званою температурою плавлення $t_{\text{пл}}$, значення якої визначається природою тіла і залежить від зовнішнього тиску.

Залежність температури T плавлення від тиску P визначається рівнянням Клапейрона-Клаузіса:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{T_0(v_p - v_{\text{ТВ}})}{g_{\text{пл}}}, \quad (6.1)$$

де T_0 — температура плавлення при нормальному атмосферному тиску; v_p , $v_{\text{ТВ}}$ — питомі об'єми рідини і твердого тіла; $g_{\text{пл}}$ — теплота плавлення.

Теплота плавлення залежить від складу, будови, форми і взаємного розташування частинок твердого тіла. Температура плавлення кристалічного тіла залежить від енергії решітки, яка визначається її основними параметрами.

Металеві каталізатори випускають у вигляді сіток, спіралей, стружки. Технологія отримання металевих плавлених каталізаторів зводиться до складання сплаву потрібного складу. Для збільшення питомої площі поверхні сплав піддають додатковій обробці. Каталізатори, які одержані шляхом сплавлення компонентів, відрізняються високою міцністю, великою теплопровідністю, мають порівняно велику питому поверхню.

6.2. Платиновий сітчастий каталізатор окислення аміаку

В якості каталізаторів окиснення аміаку поширені сплави платини з родієм та паладієм. Вони мають високу температуру плавлення, легко піддаються механічній обробці.

Характеристики каталізаторних сіток із сплаву №1 (92,5 % Pt; 4,0 % Pd; 3,5 % Rh) наведені в табл. 6.1.

Таблиця 6.1. Характеристики каталізаторних сіток із сплаву № 1

Показники	Діаметр дроту, мм			
	0,06	0,07	0,08	0,09
Маса сітки, г/м ²	389/366*	529/488*	691/650*	876/823*
Активна поверхня, м ² /м ² , см ² /г	1,206	1,407	1,608	1,810
	31,0	26,6	23,2	20,7
Вільний перерізу, %	65,30	60,20	—	50,70
Вільний об'єм, %	69,8	64,8	59,8	54,8
Маса 1м дроту, г	0,05745	0,07819	0,10213	0,12926

*для сітки зі сплаву № 5

В останні роки особливого інтересу набули платиноїдні каталізатори у вигляді в'язаних сіток об'ємної структури. Каталізатор MULTINIT[®] виготовляється зі сплаву, який містить 95 % платини та 5 % родію, діаметр дроту 0,076 мм. Вага п'яти сіток діаметром 1,7 м каталізатору — 20,62 кг. При застосуванні зазначених каталізаторів досягають вищого ступеня конверсії, менших незворотних втрат дорогоцінних металів, більшого пробігу в порівнянні з каталізаторами зі тканих платиноїдних сіток [21–24].

Неплатинові каталізатори окиснення аміаку повітрям виготовляють на основі оксидів кобальту, заліза або хрому.

Для зменшення втрат платини неплатиновий каталізатор використовують у комбінації з платиноїдним. Каталізаторна система складається з платиноїдної сітки в якості першого ступеню та шару неплатинового каталізатору товщиною 50 мм в якості другого ступеню, розташованого на відстані 10...15 мм від сітки. На другому ступені використовуються, зокрема, каталізатори КН-2 (табл. 6.2) та КНСХ (табл. 6.3).

Таблиця 6.2. Показники якості неплатинового каталізатору КН-2

Найменування показника	Норма
Розмір гранул, мм:	
- діаметр	5,5+1,0
- висота	5,5+1,0
Масова частка оксиду заліза (III) Fe ₂ O ₃ , %	92,0—1,0
Масова частка оксиду заліза (II) FeO, %, не більше	0,1
Масова частка оксиду хрому, (III) Cr ₂ O ₃ , %, не менше	6,5
Насипна щільність, кг/дм ³ , не більше	1,5 + 0,2
Механічна міцність, МПа, не менше	3,5
Масова частка бою та дріб'язку, %, не більше	1,0
Масова частка втрат при прожарюванні, %, не більше	0,5
Масова частка вологи, %, не більше	0,3
Активність: вихід оксиду азоту (II), %, не менше	97,5

Таблиця 6.3. Показники якості каталізатору КНСХ

Найменування показника	Норма для марки	
	КНСХ-1	КНСХ-2
Зовнішній діаметр гранул, мм:		
- циліндричних	5 ± 0,5	5 ± 0,5
- порожнистих	6 ± 1	6 ± 1
Насипна щільність гранул, кг/дм ³ , не більше:		
- циліндричних	1,8	1,8
- порожнистих	1,3	1,3
Механічна міцність на роздавлювання, МПа, не менше:		
- середня	3	3
- мінімальна	1,5	1,5
Масова частка заліза в перерахунку на Fe ₂ O ₃ , %, не менше	70	68
Масова частка алюмінію в перерахунку на Al ₂ O ₃ , %, не більше	30	30
Масова частка ванадію в перерахунку на V ₂ O ₅ , %, не більше	—	1
Масова частка сірки в перерахунку на SO ₃ , %, не більше	0,3	0,3
Селективність за оксидом азоту (II), %, не менше:		
- при P = 0,1 МПа та T = 800...850 °C	90	—
- при P = 0,1 МПа та T = 860...910 °C	—	90

6.3. Каталізатори очищення відхідних газів від оксидів азоту

В агрегатах УКЛ-7 застосовуються каталізаторні сітки Єкатеринбурзького виробництва з активованою поверхнею.

Активація каталізаторних сіток полягає у збільшенні в 10 разів їх граничної поверхні, очищенні поверхні від шкідливих домішок та підвищенні на ній концентрації платини.

Застосування каталізаторних сіток з активованою поверхнею дає змогу:

- виключити обробку нових платиноїдних сіток соляною кислотою та випалювання їх водневим полум'ям;

- скоротити в 10 разів час виходу нового каталізатора на максимальну конверсію і, тим самим, зекономити аміак.

Указані вище сітки виготовляються із сплаву № 1 (Pt — 92,5 %, Pd — 4,0 %, Rh — 3,5 %), з діаметром нитки 0,092 мм.

За умови нормативного терміну пробігу сіток 2160 годин (90 діб), вони експлуатуються більше двох пробігів (максимально 5800 годин), при цьому середній ступінь конверсії аміаку за весь період експлуатації складає 94,2 %, граничні втрати платиноїдів — 0,231 г/т нітратної кислоти, зношення відвантажених сіток — 50 %.

Французька фірма «Engelhard — clal» випускає каталітичні системи, що складаються з 15 платино-родієвих (95/5) сіток з товщиною нитки 0,076 мм, числом плетінь 1024 в 1 см² та чотирьох рекупераційних сітках. Рекупераційні сітки призначені для уловлювання платиноїдів, що губляться, платиновими сітками і складаються з 95 % Pt та 5 % Cu.

На СДВП «Об'єднання Азот» в агрегатах УКЛ-7 експлуатуються платинові каталітичні сітки, виготовлені фірмою «Degussa Metals Catalysts Cerdec». Комплект складається з п'яти платино-родієвих (95/5) «в'язаних» сіток. Рекомендований фірмою-виробником термін пробігу — 145 діб.

Протягом усього періоду експлуатації сітки забезпечують високий ступінь конверсії аміаку — в середньому 94 % (макси-

мальний 94,8 %). При цьому зношення сіток складає — 40 %, а граничні втрати платиноїдів — 0,18 г/т нітратної кислоти.

Алюмованадієвомарганцевий каталізатор АВК-10М призначений для процесу селективного очищення відхідних газів від оксидів азоту аміаком у виробництвах нітратної кислоти, каталізаторів, амонійних солей тощо.

Алюмованадієвомарганцевий каталізатор — це оксиди ванадію в поєднанні з оксидами марганцю, які нанесені на поверхню активного оксиду алюмінію. Каталізатор АВК-10М відповідає нормам та вимогам (табл. 6.4).

Таблиця 6.4. Характеристики каталізатору АВК-10М

Назва показника	Норма
Масова частка ванадію в перерахунку на V_2O_5 , %	13,5±1,5
Масова частка марганцю в перерахунку на MnO_2 , %	0,7—1,0
Насипна щільність, г/дм ³	500—600
Активність як ступінь відновлення оксидів азоту аміаком, %, не менше	96,5
Механічна міцність, %, не менше	97,0
Масова частка дріб'язку розміром менше 3,0 мм, %, не більше	0,7
Розмір гранул, мм: довжина і діаметр, не більше	18,0×5±1

Каталізатор алюмо-паладієвий АПК-2 призначений для процесу неселективного високотемпературного очищення відхідних газів від оксидів азоту природним газом у виробництвах нітратної кислоти.

Термін пробігу платинових каталізаторних сіток складає 90 діб, перепробіг призводить до поривів та підвищеного зношення сіток. Середній ступінь конверсії складає 93,2...93,74 %.

Застосування рекупераційних сіток дає змогу вловити до 35 % платиноїдів. Рекупераційні сітки в процесі експлуатації спікаються і роз'єднуються у вигляді дрібняку.

Для очистки хвостових газів виробництва нітратної кислоти від оксидів азоту застосовують каталізатор АПК-2, який представляє собою гранули циліндричної форми, виготовлені з оксиду алюмінію з нанесеним паладієм в кількості 1,8...2,0 %. За фізико-хімічними показниками каталізатор повинен відповідати нормам (табл. 6.5).

Таблиця 6.5. Характеристика каталізатору АПК-2

Назва показника	Норма
Розмір таблеток, мм:	11×13
Зовнішній вигляд	Гранули від жовтуватобурого до темно-коричньового кольору
Насипна маса, кг/дм ³	1,0...1,3
Вміст паладію в сухій речовині, %	1,8...2,0
Активність: об'ємна частка оксидів азоту в очищених газах, %, NO+NO ₂	0,005
CO	0,3
Масова частка бою та деформації гранул, %, не більше	7,0
Питома площа поверхні, м ² /г, не менше	4,0

Каталізатор АПК-2 випускається згідно ТУ 113-03-312-83. Каталізатор не горить, не вибухає. Процес отримання каталізатору АПК-2 складається з наступних стадій:

- приготування розчину азотнокислого паладію;
- прописування носія розчином азотнокислого паладію;
- сушка та пропалювання просоченого носія;
- абсорбція оксидів азоту.

Набувають поширення каталізатори блочної щільникової структури, що не містять дорогі металів або зі зниженим їх вмістом. До них можна віднести неплатинові блочні каталізатори серії ІК-42, розроблені Інститутом каталізу РАН, які використовуються на другому ступені окиснення аміаку повітрям.

Сплави платини з деякими металами платинової групи (Pd, Rh) є хорошими каталізаторами для вибіркового окислення NH_3 в оксид азоту. Їх використовують у вигляді сіток різних розмірів, завдяки чому створюється велика поверхня каталізатора за відносно низької витраті платини. Діаметр дроту таких каталізаторів — 0,045...0,09 мм. Робоча поверхня складається з поверхні всіх ниток сітки, що приходить на масу 1 м^2 сітки каталізатора. Так, при $d_{\text{н}} = 0,09$ мм число сплетінь (отворів) в 1 см^2 — 1024, початкова поверхня складає:

$$2 \cdot 3,14 \cdot 0,009 \sqrt{1024} = 1,809 \text{ см}^2 \text{ для } 1 \text{ см}^2 \text{ сітки.}$$

Платина не повинна містити залізо, тому що в присутності навіть 0,2 % Fe значно зменшується вихід оксиду азоту. Pt при високих температурах швидко руйнується, і її найдрібніші частинки несуться потоком газу. При додаванні родію каталізатор стає більш стійким при підвищеній температурі.

Набули поширення каталітичні сітки для роботи при атмосферному тиску наступного складу %: Pt — 92,5; Pd — 4; Rh — 3,5; для роботи при підвищеному тиску — Pt — 92,5; Rh — 7,5. Ці сітки володіють високою активністю, вибірковістю, мають хорошу механічну міцність і легко піддаються регенерації.

В'язані каталітичні сітки вперше були застосовані в промисловості на виробництві нітратної кислоти в 1990 р. фірмою «Джонсон Матті». З моменту впровадження сіток промисловість радикально поміняла використовувані каталізатори. Лише «Джонсон Матті» випускає 80 % своєї продукції у вигляді в'язаних каталізаторів. В'язані каталізатори забезпечують краще розподілення металу та більшу каталітичну поверхню. Основні переваги в'язаних каталізаторів:

- підвищення степеня конверсії;
- зниження утворення оксиду родію;
- збільшення поверхні каталізатора (приблизно на 10 %);
- збільшення терміну служби каталізатора (до 50 %);

- зниження механічних втрат металу (до 60 %);
- збільшення опору забрудненню;
- зниження падіння тиску;
- більш стійкий матеріал.

Іншим прикладом в'язаних каталізаторів є каталізатор «Бейс-ЛоК», який зараз є однією з декількох структур, які поставляються для забезпечення параметрів окремих установок «Бейс-ЛоК». Поставляються окремі сітки, парами або пакетами трьох та більше сіток, в залежності від кількості сіток, що необхідно вмонтувати в контактному апараті. Для установок під високим тиском з великою кількістю сіток додатковою перевагою може бути гофрування сіток каталізатору.

Наступним прикладом є каталізаторні сітки «Нітро-Лок», які суттєво дозволили поширити гаму каталізаторних сіток. Цей каталізатор розроблено для установок, для яких головним є надійність та експлуатаційна гнучкість. Основною відмінною нового каталізатора від попереднього каталізатора «Джонсон Матті» («Бейс-ЛоК») є максимальна надійність на розривання. Особлива надійність в'язаної структури досягається за рахунок скорочення центральної петлі та створення більш рівномірної структури, що, в свою чергу, покращує характеристики каталізатора. Перевагами «Нітро-Лок» над іншими каталізаторами є те, що опираючись первісному зміщенню він зберігає свою розвинену структуру. Це важливо для агрегатів, на яких трапляються незаплановані зупинки. Вказана характеристика також сприяє зниженню втрат металу. Каталізатор «Нітро-Лок» має покращанні експлуатаційні характеристики:

- збільшення степеня конверсії;
- збільшення терміну пробігу;
- зниження втрат металу;
- більш раціональне використання металу;
- опір утворенню складок та на розривання.

Цей каталізатор придатний для використання на установках, що виробляють синильну кислоту, як у вигляді плоских сіток, так і у вигляді гофрованих.

Для установок, які працюють під низьким тиском був спеціально розроблений в'язаний каталізатор «Про-Лок». Каталізатор, традиційно використовуваний для виробництва нітратної кислоти, представляє собою сітку з кількістю плетіння 1024 на 1 см², з діаметром сіток 0,076 мм або 0,06 мм.

В'язані каталізатори, які були розроблені на початку 1990-х рр., взагалі було визнано непридатними для установок, що працюють під низьким тиском. Використання стандартних видів в'язаних каталізаторів може призвести до проскакування NH₃ та наступного утворення нітрату амонію. Основною причиною цього процесу є відкрита площа каталізатору. Структура «Про-Лок» була розроблена зі зменшеною відкритою площиною, що дозволяє NH₃ прореагувати на поверхні каталізатора. Використання дроту меншого діаметру стало можливим завдяки низьким втратам металу та підвищеній надійності цієї структури. Структура, яка розроблена для «Про-Лок», забезпечує збільшення поверхні та оптимізацію експлуатації каталізатора. Створюються додаткові можливості для застосування конструктивних рішень, які відповідають кожній конкретній установці. Основні переваги «Про-Лок» полягають у наступному:

- збільшення поверхні каталізатору;
- підвищення міцності на розірвання;
- зниження проскакування NH₃ на 80 %;
- збільшення степеня конверсії;
- можливість індивідуальних конструктивних рішень для задоволення вимог заказчика.

Загальні втрати металу каталізатора залежать від тиску, температури та лінійної швидкості потоку газу. Скорочення втрат металу сприяє зниженню утворення на поверхні каталізатора

оксиду родію. При цьому збільшується селективність конверсії аміаку в оксид азоту зі збільшенням терміну служби каталізатора.

Платинові каталізатори чутливі до домішок. Регенерацію сіток проводять при обробці їх 10...15 % розчином HCl при 60...70 °C протягом 2 годин. Потім промивають сітки дистильованою водою, сушать і прожарюють у полум'ї водню.

Методи зниження вкладів і втрат каталізатора. Вклади і втрати каталізатора можуть бути зниженими оптимізацією технологічних умов конверсії, вдосконаленням хімічного складу каталізатора, переходом на двоступеневе окиснення аміаку з використанням в якості другого ступеню недефіцитних оксидних каталізаторів. Зниження температури конверсії, зменшення лінійної швидкості газового потоку в зоні реакції, скорочення часу пробігу каталізаторних сіток сприятимуть економії платини при виготовленні каталізаторів. Збільшення тиску, напруженості каталізатора, лінійної швидкості газу, вмісту домішок в аміачно-повітряній суміші погіршують показники процесу як по виходу NO, так і по втратах каталізатора. Лише температура збільшує вихід NO, проте, разом з тим, вона збільшує і втрати каталізатора. Має значення рівномірний розподіл газового потоку по поверхні каталізатора, висока якість очистки та перемішування вихідної газової суміші, що сприяє зниженню вібрації сіток.

Не вичерпано резерви з розробки платиноїдних каталізаторів, в яких здійснюється часткова заміна платини на паладій, хром, ванадій, нікель. Встановлено, що окиснення аміаку завершується приблизно на 90 % на перших по ходу двох сітках, тому запропоновано наступну одну чи дві сітки виконати зі сплавів на основі оксидів заліза, хрому, кобальта і ін. Таким чином, окиснення ведеться на двох каталізаторах, що отримало назву двохступеневий каталізатор.

Існує технологія вловлювання каталізаторного пилу, що містить платину та платиноїди. Встановлюють фільтри для вловлювання парів платини на сітках з золота, паладію, срібла тощо.

Проте, цей метод не був впроваджений в промисловість, тому що він потребує великих витрат золота та паладію, які крім того, після 2...3 пробігів руйнуються. Замість сіток застосовують керамічні або металеві кільця з нанесеними на їхню поверхню золота та паладію тонким шаром. Такі фільтри встановлюють у зонах температур 500...600 °C (Ag) та 700 ... 750 °C (Au). Однак вони засмічують нітрозний газ пилом, який утворюється внаслідок руйнування кілець.

На практиці знайшли застосування скловолоконні фільтри з діаметром ниток 7...9 мкм та базальтові з діаметром ниток 3 мкм. Фільтр являє собою два концентричних перфорованих стакани, зазор між якими заповнюється волокном. Швидкість фільтрації приймається в межах 1,5...2,0 м/с при густині упаковки волокон 0,035...0,065 кг/м². Опір такого фільтра складає $7,85 \cdot 10^4 \dots 1,47 \cdot 10^5$ Па. Максимальний ступінь уловлювання платиноїдів (50 % від втрат сіток) спостерігається при часі пробігу 2000...2500 годин. В складі вловлених волокном 5,3 % платиноїдів знайдено 4,1 % Pt, 0,5 % Pd, 0,7 Rh. Відомі розробки фільтрів з панцирних сіток з вогнетривких металів, які встановлюють в зоні конверсії аміаку, в тому числі при двоступеневому каталізаторі.

6.4. Залізні каталізатори синтезу аміаку

Каталізатори, що застосовуються в промисловості для синтезу NH₃, — це відновлені оксиди заліза. Поширені каталізатори з трьома (Al₂O₃, CaO, K₂O), чотирма (+ SiO₂) промоторами. Вміст Al₂O₃ — 3...4 %. При вмісті Al₂O₃ 2 % — різко зменшується стійкість каталізатора, а при 6 % — знижується активність. Вміст K₂O — 0,7...1,7 %.

Власне каталізатором слугує пористе залізо, одержане відновленням Fe₃O₄ при 300...400 °C. Воно має кристалічну структуру, властиву магнетиту, але без атомів кисню; атоми Fe в ньому

енергетично неврівноважені. Створене такими атомами енергетичне поле і визначає активність каталізатора.

Дія Al_2O_3 полягає в тому, що він відділяє кристали Fe один від одного тонкою плівкою і, тим самим, перешкоджає зменшенню числа активних центрів каталізатора. Al_2O_3 має таку ж кристалічну структуру, як і Fe_3O_4 , але, оскільки він не відновлюється до металу, то і не бере участі в зростанні кристалів. Проте Al_2O_3 володіє небажаною властивістю: він здатний утримувати на своїх кислотних центрах аміак. Це знижує ефективність каталізатора. Для усунення цього до каталізатора додають K_2O , який нейтралізує кислотні центри, підвищує питому каталітичну активність. Кількість K_2O , що вводиться, пропорційна Al_2O_3 .

Введення SiO_2 знижує активність каталізатора, але при одночасному введенні SiO_2 і CaO (MgO) активність зростає.

Широке використання набув каталізатор СА-1. Невідновлений каталізатор має склад, %: FeO_3 — 65...54; Al_2O_3 — 3...4; FeO — 29...36; CaO — 2...3; K_2O — 0,7...1. Щільність — $4,8\text{г/см}^3$ [21].

Стадії виробництва залізних каталізаторів синтезу аміаку:

- плавлення заліза з подальшим введенням промоторів;
- охолодження розплаву;
- дроблення і розсівання контактної маси, відновлення її азотоводневої сумішшю.

Плавку ведуть в індукційній печі (рис. 6.1), в тигель якої завантажують ≈ 150 кг сировини.

Потужність печі — 100 кВт. Плавлення заліза триває 1,5 години при $t = 1600$ °С. У процесі плавки в піч вводять промотори Al_2O_3 і SiO_2 . Шлак, що утворюється, вручну видаляють з поверхні металу. Розплав по жолобу зливають в окислювальний тигель 7. Тигель футерований магнезитовою цеглою. Окиснення проводять при $t = 2000 \dots 1600$ °С протягом 0,5 години. До поверхні металу безперервно подають кисень під $P = 0,04 \dots 0,08$ МПа. При окисненні розплав вводять CaO у вигляді крейди або будівельного вапна і K_2CO_3 .

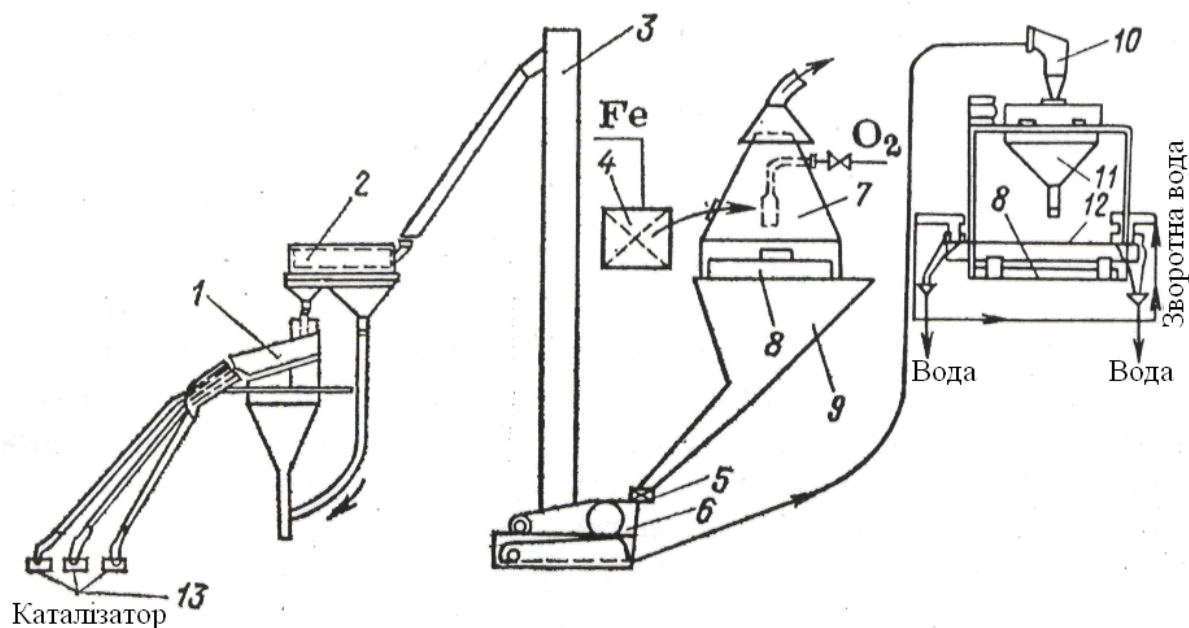


Рис. 6.1. Схема виробництва каталізатора синтезу аміаку СА-1: 1 — гідраційне сито; 2 — обкатувальний барабан; 3 — елеватор; 4 — індукційна піч; 5 — ручний живильник; 6 — комбінована дробарка; 7 — окислювальний тигель; 8 — охолоджуючий противень; 9 — бункер; 10 — циклон; 11 — бункер каталізаторної дрібної частки; 12 — піч електродугова; 13 — тара для готового каталізатора

Плав каталізатора виливають в деко 8 по жолобу. Охолоджений каталізатор через бункер 9 і ручний живильник 5 поступає в комбіновану дробарку 6. Отримані зерна елеватором 3 подають в обкатувальний барабан 2. Фракційне розсівання каталізатора проводять на фракційному ситі 1. Крупні частинки (більше 15 мм) поступають на дробарку, частинки менше 5 мм використовують для насипання в тигель і переплавляють в електродуговій печі 12. Пил подають в циклон 10, далі в бункер 11 і в електродугову піч 12. Електроплавлення ведуть 3 години при 1600...1800 °С. Для отримання заданої кількості FeO в каталізаторі в піч додають обрізки заліза. Одержаний плав охолоджують на деку 8, звідки він поступає на дроблення і сортування.

Гранульований каталізатор одержують при протіканні розплавленої маси через отвори в жолобі. Краплі розплаву, потрапляючи в охолоджуючу рідину, набувають сферичну форму. Основу невідновленого каталізатора синтезу NH_3 складає магнетит $\approx 90\%$. Відновлення проводять азотоводневою сумішшю в колоні синтезу або в спеціальному апараті. Тиск процесу — 30 МПа; $t = 450 \dots 550^\circ\text{C}$.

Термін служби каталізатора — 2...4 роки. Каталізатор не регенерують[2].

6.5. Скелетні каталізатори

Скелетні каталізатори використовують у процесах гідрування сахаридів, жирів, фурфуролу і т.д. Матеріалами для отримання їх є двох або багатокomпонентні сплави каталітично активних металів з такими речовинами, які можна частково або повністю видалити при обробці розчинами сильних електролітів, відгонки у вакуумі, або іншими методами, що ґрунтуються на розрізненні фізико-хімічних властивостей компонентів. Так, при вилуджуванні Al з Ni–Al — сплаву атом нікелю перебудовується в кубічну гранецентровану решітку. Після видалення із сплаву розчинного компоненту виходить майже чистий активний метал у вигляді найдрібнішого порошку. До каталітично активних речовин відносяться перехідні метали, до неактивних — сірка, фосфор, Al, SiO_2 тощо.

Найбільш поширені каталізатори із сплавів нікелю з алюмінієм. У промисловості використовують два типи скелетних нікелевих каталізаторів: каталізатор Бага і нікель Ренея.

З різних типів печей, придатних для отримання сплаву, кращими є високочастотні печі з автоматичним перемішуванням компонентів.

Нікель Ренея в промислових умовах одержують у відкритих апаратах, забезпечених мішалкою і паровою рубашкою. В апарат заливають 20...30 %-вий розчин NaOH в кількості, що перевищує теоретично необхідну для розчинення алюмінію, поступово вносять сплав, включають мішалку і ведуть процес вилуджування при $t = 120$ °С, підтримуючи постійний об'єм реагентів. Підвищення температури до 160 °С приводить до збільшення ступеня дисперсності нікелю Ренея.

Кількість вилуджуваного алюмінію визначається за формулою:

$$G = \frac{0,288v_t(P - P_{\text{H}_2\text{O}})}{C \cdot G_{\text{сп}} \cdot 273 + t}, \quad (6.2)$$

де v_t — об'єм сухого водню при веденій до нормальних умов; P — тиск атмосферний; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — тиск пари води; C — % алюмінію; $G_{\text{сп}}$ — кількість сплаву, взята на вилуджування.

Активність скелетних каталізаторів пов'язана з наявністю в них водню у фізично адсорбованому і розчиненому стані. Вміст H_2 залежить від температури вилуджування:

Температура, °С	50	80	100
Кількість H_2 , см ³ на 1 г каталізатора	470	160...170	140

Після припинення вилуджування велику частину розчину зливають, осад відмивають від лугу і у вигляді водної суспензії переводять у спеціальну ємність, в яку додають мінеральне масло. Воду повністю видаляють нагріванням у вакуумі. Готовий каталізатор зберігають і транспортують у вигляді масляної суспензії. Регенерацію нікелю Ренею не проводять, термін служби його невеликий, він швидко облямовується сірчистими, кисневими і азотними сполуками. Каталізатор Бага можна регенерувати додатковим вилуджуванням алюмінію.

На скелетних нікелевих каталізаторах процеси протікають ≈ 120 °С і P дорівнює від 2 до 8 МПа в рідкій фазі.

Контрольні питання

1. В якому вигляді випускають металічні каталізатори?
2. Наведіть характеристику сірчаних каталізаторів виробництва оксидів азоту.
3. Які сплави платини застосовують для виготовлення сітчастих каталізаторів?
4. Які типи каталізаторів застосовують при синтезі аміаку?
5. Яку роль виконують домішки в каталізаторах?
6. Наведіть характеристику каталізатора синтезу аміаку марки СА-1.
7. Назвіть стадії виробництва каталізатору синтезу аміаку.
8. Які апарати входять до складу технологічної схеми виробництва каталізатора СА-1?
9. Де використовують скелетні каталізатори?
10. Який склад скелетних каталізаторів?

7. КАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ГЛИН, ЦЕОЛІТІВ, ІОНООБМІННИХ СМОЛ

7.1. Природні каталізатори та їх активація

В якості природних каталізаторів для таких процесів, як крекінг, полімеризація, виробництво сірки з сірчистих газів можуть бути використані боксит, кізельгур, залізняк, різні глини. Вони — дешеві, технологія виробництва — проста. Виробництво включає операції помелу, формування гранул і їх активацію. Способи формування: екструзія, таблетування, грануляція придатних для отримання гранул мас з порошкоподібних матеріалів, якщо зволожені зв'язуючими.

Активація початкової сировини полягає у видаленні з нього кислих або лужних включень тривалою обробкою розчином лугу або кислоти при підвищених температурах. При цьому збільшується поверхня контактної маси.

Види природної глини: монтмориллоніт, каолиніт, бентоніти та ін. Вони є сумішами різних алюмосилікатів, а також містять пісок, вапняк, оксиди заліза, слюду, польовий шпат.

Наприклад: каолін володіє порівняно високою каталітичною активністю в реакціях кислотно-основного каталізу в природному вигляді після сушки і прожарювання. В активованих глинах зростає вміст SiO_2 , а кількість CaO , Na_2O , MgO , Al_2O_3 зменшується. При хімічній обробці глини підвищується їх кислотність, відбувається утворення додаткових пор, збільшується загальна пористість і питома поверхня.

Розглянемо природний активований каталізатор з бентонитових глини Аськанського родовища (Грузія).

Глина містить, (% мас): SiO_2 — 64,8; MgO — 5,3; Al_2O_3 — 24,7; SO_3 — 0,2; CaO — 2,4; Na_2O — 0,5; FeO_3 — 2,7.

Процес виробництва каталізатора включає наступні основні операції: підготовку глини до активації; активацію її розчином H_2SO_4 ,

промивку активованої глини, фільтрування і пластичну обробку каталітичної маси, грануляція, сушка і прожарювання (рис. 7.1).

Сиру глину підсушують у камерних сушарках (1) до вологості $w = 10 \dots 15 \%$ і подають ковшовим елеватором (2) в реактор 3 на активацію. Активацію здійснюють 13 %-вим розчином H_2SO_4 . Температура активації — $100 \dots 102 \text{ }^\circ\text{C}$, тривалість процесу — 6 годин. Глина і кислота безперервно перемішуються пропелерною мішалкою. Температуру підтримують гострою парою, що подається до реактора.

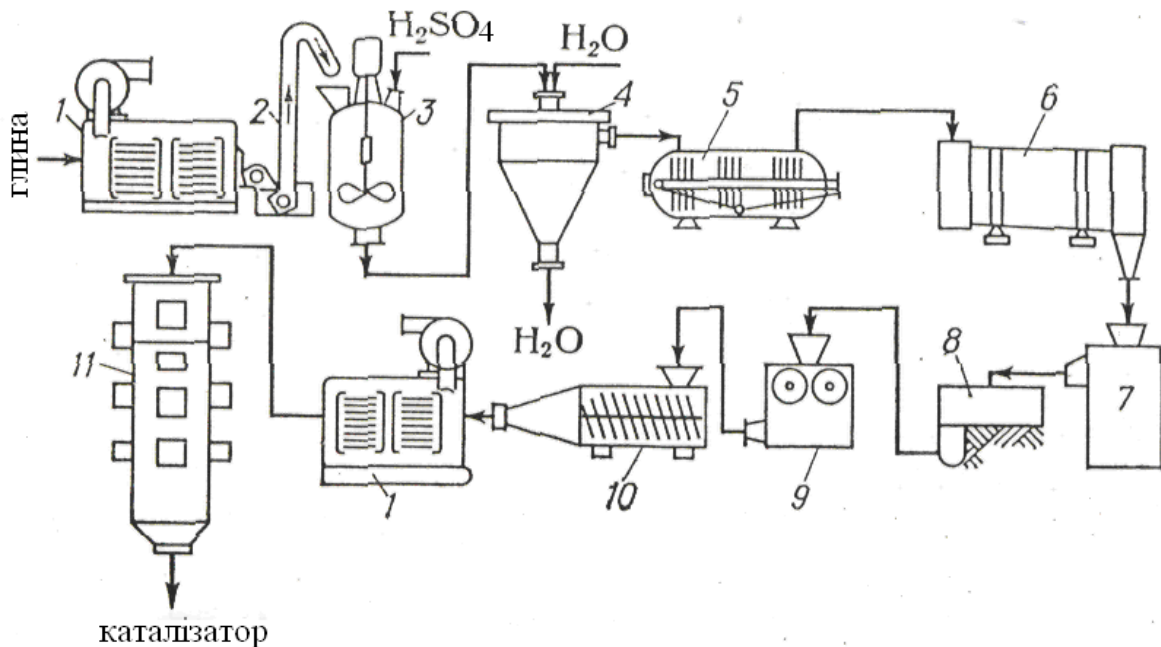


Рис. 7.1. Схема виробництва каталізатора з бентонітових глин: 1 — камерна сушарка; 2 — ковшевої елеватор; 3 — реактор з мішалкою; 4 — ємність для промивки; 5 — фільтр-прес; 6 — барабанна сушарка; 7 — млин; 8 — бігуни; 9 — валкова машина; 10 — гранулятор; 11 — шахтна піч

Після активації глину промивають водою в ємності 4. Час відстоювання — $12 \dots 14$ годин. Потрібні $5 \dots 6$ декантаційних циклів. Вміст SO_4 в промивних водах, що відходять, обчислюють за формулою:

$$C_k = \frac{C_{II}}{(1 + N)^n}, \quad (7.1)$$

де $C_{\text{п}}$, $C_{\text{к}}$ — початкова і кінцева концентрації SO_4^{2-} в пульпі, г/л; N — відношення об'єму промивальної води на 1 декантацію до об'єму пульпи; n — число декантацій.

Промивальну пульпу фільтрують на фільтрпресі 5 і із вмістом вологи 55...58 % направляють на блок сухих операцій.

Грануляція каталітичної пульпи можлива при $w = 47...49$ %. Для цього частину маси, що знімається з фільтру-пресу, підсушують в сушильному барабані 6, стирають в млині 7 і змішують в бігунах 8 з вологою сумішшю (протягом 20 хвилин), що залишилася, після чого пластифікують на валковій машині 9. Далі масу формують на грануляторі 10, вмазуючи її в перфорований барабан і виштовхуючи одержані гранули стислим повітрям. Гранули (таблетки) підсушують в камерних сушарках 1 до $w = 10...14$ % і прожарюють 20—22 годин в шахтній печі 11 при 630...650 °С в середовищі димових газів, одержаних від стиснення крекінг-газу. Залишкова волога $w = 0,06...0,8$ %.

Хімічний склад каталізатора, мас. %: SiO_2 — 74,6; MgO — 2,6; Al_2O_3 — 18,5; SO_3^{2-} — 0,5; CaO — 11,0; Na_2O — 0,4; FeO_3 — 21,0.

Насипна щільність — 0,763 г/см³.

Можливо одержувати каталізатор мікросферичної форми [2].

7.2. Цеолітові каталізатори

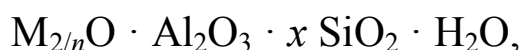
Цеолітові каталізатори використовують для проведення реакцій органічного і неорганічного синтезу (циклів): крекінг, алкілування, гідрування, окислення тощо. У деяких випадках вони проявляють активність без добавок промоторів, а в інших — при нанесенні на них активних компонентів. Цеолітові каталізатори термічно стабільні, стійкі до таких отрут, як сірчасті і азотовмісні сполуки, не викликають корозії металу (апаратури).

Всі природні і більшість синтетичних цеолітів є кристалічними алюмосилікатами, що містять оксиди лужних і лужнозем-

льних металів, з відмінною, суворо регулярною структурою пор, які заповнені в звичайних температурних умовах молекулами води. При нагріванні цеоліти виділяють водяну пару, при цьому самі не руйнуються. Звідси назва їх: грецькі слова — «цео» і «літ» — «кипляче каміння».

Скелет цеолітів має каркасну структуру з сотоподібними смужками. В одному грамі цеоліту є $\approx 3 \cdot 10^{20}$ порожнин.

Найбільше значення в каталізі мають цеоліти типу А, Х, Y з міцним тривимірним скелетом, загальна формула їх:



де n — валентність металевого катіона M ; x — число молей $SiO_2 : Al_2O_3$; y — число молей води. Величина x визначає структуру і властивості цеолітів. В цеоліті типу «А» значення x близьке до 2. В цеолітах типу «Х» значення x змінюється в межах 2,2...3,0, а цеолітах типу «Y» — 3,1 ...5,0. Для каталітичних процесів використовують цеоліт з $x = 2,8 \dots 6,0$.

При синтезі цеоліти одержують в Na^+ -формі.

Принципова схема одержання гранульованих цеолітів зводиться до наступних операцій: приготування розчинів, осадження алюмосилікагідрогеля, кристалізація гідрогелей в лужному середовищі, промивка, формування, теплообробка.

Як сировину використовують силікат-глибу, $Al(OH)_3$ і $NaOH$. Гідроксид Al розчиняють в киплячому розчині $NaOH$. Одержаний алюмінат натрію доводять до робочої концентрації водою. Силікат-глибу розварюють в автоклаві гострою парою, розчин скла розбавляють водою до отримання необхідної концентрації. Схема виробництва гранульованих цеолітів наведена на рис. 7.2.

Суміш розчинів силікату і алюмінату натрію подають у змішувач 1, де при інтенсивному перемішуванні вона коагулює з утворенням рихлого гелеподібного осаду алюмосилікату гідрогелю. Гідрогель кристалізується в кристалізаторі 2 при утворенні цеоліту типу А. Температура (t) в кристалізаторі підтримується 80...90 °С,

тривалість процесу (τ) — 6 годин, для типу $x - t = 95 \dots 100$, $\tau = 12$ год. Кристалізатор обігривають гострою парою. Осад відділяють від розчину у фільтр-пресі 3, відмивають від надлишку луґу водою. Частинки осаду мають розмір від 1 до 15 мкм. В бігунах 4 цеоліт замішується з каолінітовою або бентонітовою глиною, взятою в кількості 15...20 % від маси осаду. Час замісу 30—40 хвилин. В таблеточній машині 5 одержують гранули необхідних розмірів, сушать їх в стрічковій сушарці 6 при температурі 120...150 °С.

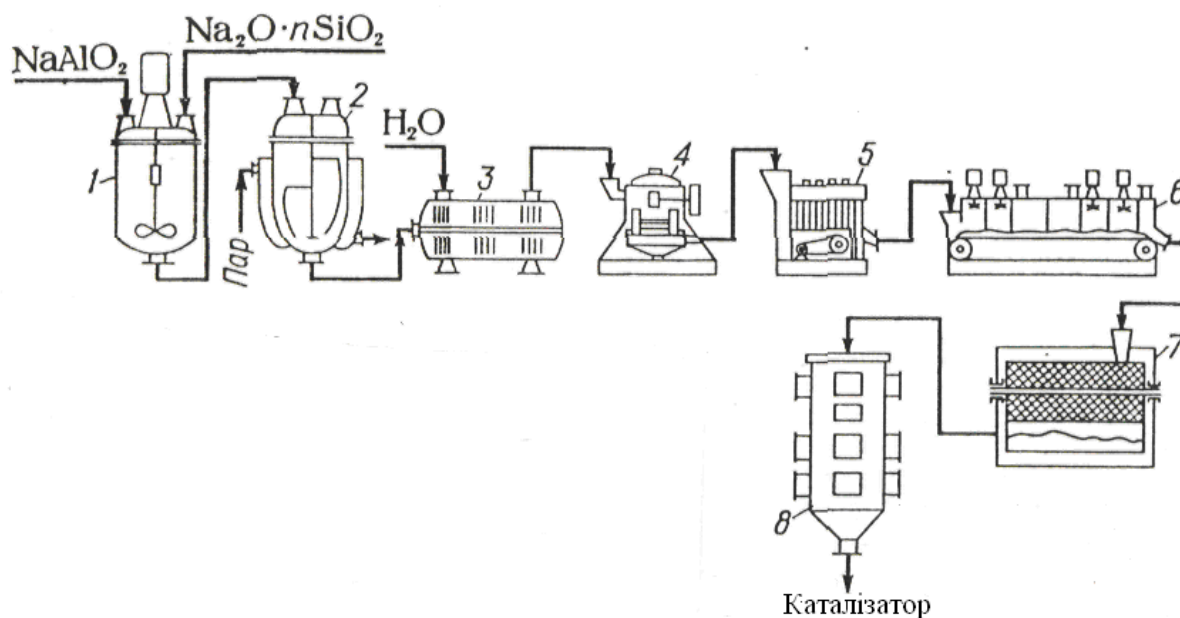


Рис. 7.2. Схема виробництва гранульованих цеолітів: 1 — змішувач рідких фаз; 2 — кристалізатор; 3 — фільтр-прес; 4 — бігуни; 5 — машина таблетування; 6 — стрічкова сушарка; 7 — барабанне сито; 8 — шахтна піч

Дрібні часточки і пил, відсіяний від сухих гранул в барабанному ситі 7, що обертається, направляють на повторне замішування. Гранули прожарюють в обертальній або шахтній печі при $t = 575 \dots 650$ °С на протязі 6...24 годин. При цьому цеоліт набуває необхідну механічну міцність і термічну стійкість. Без зв'язуючого каолін і бікарбонат натрію поступає через дозатори в бігуни 1.

7.3. Іонообмінні смоли-іоніти

Загальні положення іонообмінних процесів.

Іонний обмін, тобто зворотні хімічні реакції між компонентами електроліту, який знаходиться в розчині, та рухомими обмінними катіонами або аніонами іоніту, широко розповсюджений в природі та використовується в лабораторній та промисловій практиці. Іонообмінними властивостями володіють рослинні та тваринні тканини, деякі мінерали та синтетичні речовини. Іонний обмін покладено в основу міграції елементів в ґрунтах, зміни їх структури, утворення родючих ґрунтів та вилучення живильних елементів корінням рослин з ґрунтового розчину. Він грає значну роль у формуванні природних сольових та грязьових озер та джерел мінеральних вод. Іонний обмін застосовується в хімічному аналізі, зокрема для розділення та визначення близьких за властивостями речовин, наприклад рідкоземельних елементів (іонообмінна хроматографія з комплексоутворювальними компонентами) та ін.

У промисловості іонний обмін використовується для:

- знесолення води, призначеної для теплоенергетичних, життєвих та інших цілей;
- для очистки стічних вод;
- для вилучення цінних компонентів з морської води та інших розбавлених розчинів;
- для обробки харчових продуктів;
- при гідрометалургійній переробці комплексних руд;
- для синтезу солей, кислот, лугів тощо.

Процеси іонного обміну за участю іонітів відбуваються лише в розчинах електролітів.

Більша частина індивідуальних хімічних речовин у звичайних умовах практично неіонізована, а атоми, які їх утворюють, пов'язані за допомогою ковалентного хімічного зв'язку. Лише відносно небагато речовин (їх інколи називають іоноформами)

складаються з іонів, а не з молекул. Це так звані типові іонні кристали (LiF , LiCl , NaF , CsF , CsCl , CaF_2 , LiNO_3 , CaCl_2 та ін.), в яких іони, що їх утворюють, жорстко пов'язані один з одним, в основному за допомогою електростатичних сил. При розчиненні через взаємодію з розчинником електростатичні сили слабшають, й іони набувають здатність до незалежного переміщення [1–3, 25–27].

У багатьох речовинах ковалентний зв'язок має значний ступінь іонності: електронна пара, яка пов'язує атоми, зрушена в бік одного з атомів. Такі речовини, які інколи називають іоногенами, легко дисоціюють на іони в полярному розчиннику. І іоногени і іоноформи, які утворюють в розчині незалежно один від одного іони, що переміщуються, називають електролітами. Розчини електролітів хімічно активні. Іони легко вступають один з одним в реакції, які протікають з великою швидкістю, оскільки вони вже являються уламками молекул і на розірвання або збудження хімічного зв'язку енергії не потрібно.

Стан іонізації не є чимось надзвичайним для хімічних речовин. При підвищенні температури, під впливом вилучення, при дії розчинника молекули дисоціюють на іони, що утворюють плазму — мікроскопічну електронейтральну суміш по-різному заряджених і нейтральних частинок, в якій можливість порушення електронейтральності мала порівняно з її об'ємом. У космічному масштабі плазма — звичайна форма існування речовин.

Фізики, які вивчають плазму в її простих формах, найчастіше розуміють під нею лише іонізований газ. Таке розуміння вузьке і не повністю відбиває загальну роль плазмового стану в природі.

Розчини та розплави електролітів — приклади існування холодної плазми в звичайних умовах навколо нас — в океані, в річці, в надрах землі, в живих організмах. Іоніти — найбільш складна форма холодної плазми.

Іонообмінні реакції можуть йти при взаємодії електролітів у гомогенному розчині, причому вони протікають до рівноваги

і спрямовані в бік утворення менш дисоційованих, або менш розчинних, або летючих компонентів. Прикладом можуть бути реакції:



Такі реакції називають реакціями подвійного обміну або обмінного розкладу.

Процес обміну іонів, які знаходяться в твердій фазі, з іонами розчину називається іонним обміном.

Іонообмінні реакції йдуть і в гетерогенних системах рідина-тверде, в яких обмін здійснюється між іонами, що знаходяться в розчині і в твердій фазі. Такі системи називаються іонітоми або іонообмінниками. Іоніт сорбує іони з розчину і взаємін віддає в розчин іони, які входять в його структуру. Саме такий процес називають іонним обміном.

Іонообмінні сорбенти, іоніти, складаються з нерухомих функціональних груп із закріпленими на них іонами (матрицями) й еквівалентної їм кількості іонів з протилежним зарядом (протиіонів), які рухомі та можуть обмінюватися на іони з розчину з тим же зарядом. Хімічно активні йоногенні групи, що входять до сорбенту та містять рухомі іони, безпосередньо і забезпечують його йонообмінну здатність.

Іоніти поділяють на:

- катіоніти, які обмінюються катіонами;
- аніоніти, які обмінюються аніонами.

Для катіонітів характерні кислотні властивості (рухомий іон водню або металу), для аніонітів — основні (рухомий гідроксид-іон або іон кислотного залишку). Прикладами можуть служити: катіоніт $\text{MSO}_3^- \text{H}^+$ (М — структурна основа з нерухомою функціональною групою SO_3^- та протиіоном H^+); аніоніт $\text{MN}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$ (з функці-

ональною групою — $N(CH_3)_3^+$ та протиіоном OH^-). За видом катіонів, що містяться в катіоніті, його називають Н-катіонітом (Н-форма), якщо всі рухомі іони представлені тільки воднем, або Na-катіонітом (Na-форма або сольова форма), Ca-катіоніт та т.п. Їх позначають RH , RNa , R_2Ca , де R — нерухома частина активної групи катіоніту. Аніоніт також може бути в різних формах: OH -аніоніт або $R'OH$ (OH -форма), SO_4 -аніоніт або R'_2SO_4 (SO_4 — форма або сольова форма), де R' — нерухома частина активної групи аніоніту. Використовують також амфотерні іоніти (амфоліти), до складу яких входять функціональні групи як з властивостями кислот, так і лугів.

Катіоніти ділять на універсальні (КУ) та буферні (КБ). Катіоніти універсальні володіють високою кислотністю, вони сильно іонізовані та можуть працювати, тобто обмінювати іон водню, в кислих розчинах. Катіоніти буферні іонізовані слабо (як солі слабких кислот) та працюють тільки в лужних та нейтральних розчинах. Аніоніти також поділяють на універсальні сильно- або високоосновні (АВ) та слабко- або низькоосновні (АН). Останні працюють, тобто обмінюють іон OH^- , лише в кислих або нейтральних розчинах.

Деякі іоніти, окрім іонообмінних властивостей, володіють окислювально-відновлювальними або комплексоутворювальними властивостями. Наприклад, аніоніти, які містять іоногені аміногрупи, дають комплекси з важкими металами, утворення яких йде одночасно з іонним обміном. Іонний обмін може супроводжуватися і комплексоутворенням в рідинній фазі, яке регулюється значенням рН. Це дозволяє здійснювати розділення іонів.

Вимоги до іонообмінних смол.

Легкість відновлення властивостей іонітами обумовлює збереження ними активності впродовж тривалого часу: вони можуть працювати без заміни декілька років. Для цього вони мають володіти механічною та хімічною стійкістю при контакті з розчи-

нами, які обробляються, а в деяких випадках повинні бути і термічно стійкими. Іоніти повинні мати осмотичну стійкість, тобто не руйнуватися в результаті набухання в водних розчинах. Набрякання виражають в міліграмах води, що поглинається, на 1 мекв ємності іоніту або різницею питомих обсягів набухлого та сухого іоніту (абсолютне набухання), або їх співвідношенням (відносне набухання чи коефіцієнт набухання).

Загальні причини набрякання іонітів полягають в наступному:

- наявність в іоніті полярних функціональних груп (особливо після їх дисоціації), які здатні до гідратації або сольватації та до утримання в іоніті протиіонів;

- наявність протиіонів, які здатні до гідратації та незалежного руху в іоніті, до змішування з молекулами розчинника. Набухання іоніту залежить від ємності обміну, тобто від кількості функціональних груп, яка приходить на одиницю ваги іоніту.

Набрякання суттєво залежить від заряду протиіонів в іоніті. На набухання смоли впливає ступінь зшивки матриці іоніту: чим сильніше зшито іоніт, тим слабше його набухання. Дуже важливі природа та будова матриці іоніту, вплив яких є дуже складним.

Іонообмінна здатність сорбентів.

Поряд з обміном іонів, іоніт може сорбувати з розчину електроліту деяку кількість іонів, які мають такий ж заряд того ж знаку, що і заряд іону функціональної групи. Такі сорбовані іони називають коіонами. Вони можуть утворювати хімічні сполуки з іонами протилежного заряду, які були поглинені. Це явище можна розглядати як сорбцію іонітом деякої кількості електроліту з розчину. Присутністю малої кількості коіонів можна знехтувати при сорбції з розбавлених розчинів, але при роботі з концентрованими розчинами кількість коіонів може бути значною. Кількість іонів, які потрапляють в іоніт на обмін на протиіони, є еквівалентною сумі протиіонів і коіонів, що обумовлюється електронейтральністю системи. Іонообмінна здатність сорбентів характеризується їх обмінною ємністю, що залежить від числа функці-

ональних іоногенних груп в одиниці маси та об'єму іоніту. Вона виражається в міліеквівалентах на 1 г сухого іоніту або в еквівалентах на 1 м³ іоніту і для більшості промислових іонітів складає 2...10 мекв/г. В статичних умовах (при контакті з визначеним обсягом розчину електроліту) визначають повну статичну обмінну ємність (ПСОЄ), яка для даного іоніту є постійною величиною, і рівноважну статичну обмінну ємність (РСОЄ), яка змінюється в залежності від факторів, що впливають на рівновагу. Рівновага іоніт — розчин відповідає рівновазі їх хімічних потенціалів.

У динамічних умовах (при безперервному потоці розчину через визначену кількість іоніту) визначають: динамічну обмінну ємність до «проскоку» (ДОЄ); до повної одробки іоніту (ПДОЄ); рівноважну динамічну обмінну ємність (РДОЄ).

Ємність до проскоку, тобто до появи іону, який поглинається шаром іоніту в розчині, залежить не лише від властивостей іоніту, а і від складу початкового розчину та швидкості його пропускання, від висоти (довжини) шару іоніту та степеню його регенерації. Зазвичай ДОЄ перевищує 50 % від ПДОЄ для сильнокислотних та сильнолужних іонітів та 80 % для слабкокислотних та слабколужних.

При визначенні ємності іонітів слід враховувати склад та властивості систем, в яких вони працюють. При цьому важливою властивістю є їх здатність селективно поглинати окремі іони або їх групи. Ємність сильнокислотних та сильнолужних іонітів залишається практично постійною в широкому діапазоні рН розчинів. Ємність же слабкокислотних та слабколужних іонітів сильно залежить від рН.

Властивості іонітів.

Іонообмінними властивостями володіють деякі природні та синтетичні мінерали. Для них характерні селективність, термічна стійкість. З цієї групи іонітів застосування отримали, головним чином, природні та синтетичні гідроалюмосилікати (цеоліти, пермутити, глауконіти), які містять рідкі та рідкоземельні метали,

залізо та ін. Іонообмінними властивостями володіють і гідрокси-ди (заліза, алюмінію, барію та інші), а також багато органічних речовин — дерево, целюлоза, лігнін, крохмаль, желатин, бавовна, гумус, торф, сульфітоване вугілля тощо. Однак для практичних цілей їх майже не використовують, бо вони не мають достатньо високої обмінної ємності, стійкості в середовищах. Загальна формула іонітів має наступний вигляд: $M_xO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (де М — метал розсіяної або рідкоземельної групи).

Іоніт — це речовина або сукупність речовин, які мають наступні властивості:

- утворює окрему фазу гетерогенної системи;
- у крайньому випадку одна з речовин, яка утворює цю фазу, здатна дисоціювати на іони і є електролітом;
- одна з різновидів іонів в іоніті за різними причинами міститься лише в фазі іоніту, не може її покинути та перейти межу розподілу. Такі іони називають закріпленими або фіксованими, «зарядами», функціональними групами. Фіксованими іонами можуть бути катіони, аніони, або ті та інші. Частіше за все фіксовані іони утворюються в іоніті при дисоціації фіксованих іоногенних (катіоногенних або аніоногенних) груп в іоніт;
- фаза іоніту макроскопічно електронейтральна, в умовах рівноваги не містить вільного електричного заряду;
- поруч з фіксованими іонами іоніт містить еквівалентну за зарядом кількість іонів протилежного заряду — протиіонів, або обмінних іонів. Протиіони вільно переходять з іоніту в інші фази через міжфазову межу в обмін на еквівалентну кількість інших іонів того ж знаку, що потрапляють з зовнішнього середовища.

Фактори, що впливають на обмінну ємність іонітів.

Степінь використання обмінної ємності іоніту залежить від розмірів та форми зерна. Зазвичай розміри зерна знаходяться в межах 0,5...1 мм. Форма зерна залежить від способу приготування іоніту. Зерна можуть бути сферичними або мати неправильну форму. Перевага віддається сферичній формі, бо вона забезпечує

кращу гідродинамічну ситуацію і велику швидкість процесу. Застосовують також іоніти з циліндричними зернами, волокнисті та інші. Чим дрібніше зерна, тим краще використовується обмінна ємність іоніту, але при цьому, в залежності від апаратури, що застосовується, або зростає гідравлічний опір шару сорбенту, або уносяться малі зерна іоніту розчином. Останнього можна запобігти, якщо застосовувати іоніти, які містять феромагнітні домішки. Це дозволяє затримати дрібнозернистий матеріал у зваженому стані в зоні магнітного поля, через яке рухається розчин.

Поліелектроліти.

Найбільше розповсюдження отримали органічні іоніти — синтетичні іонообмінні смоли, які являють собою різноманітні високомолекулярні полімерні сполуки, здатні до іонізації, тому їх називають *поліелектролітами*. Їх синтезують конденсацією та співполімерізацією мономерів, які містять необхідні іоногенні групи або вводять ці функціональні групи в співполімер. Поліелектроліти діляться на полікислоти, полілуги та поліамфоліти.

Полікислоти — це макромолекули, які включають в себе кислотні угруповання. Типовим прикладом органічних полікислот є: полістиролсульфо кислота ($-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$); поліакрилова кислота ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$); поліметакрилова, альгінова та т.п.

Органічні полілуги, наприклад, містять макромолекули лужні угруповання: полівінілпіридиній ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{NOH}$); поліамінокислоту полілізін ($-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2-\text{CO}-$). Природно, що полікислоти здатні реагувати з лугами, а полілуги — з кислотами, при чому утворюються полісолі.

Поліамфоліти включають в макромолекулу як кислотні, так і лужні угруповання. Існують багато органічних поліамфолітів, наприклад сополімера акрилової кислоти та вінілпіридину, глютамінової кислоти та лизина, поліпептиди — полімери амінокислот. Найбільш важливим прикладом поліамфолітів є природні поліпептиди — білки, які мають карбоксильні (кислотні) і аміногрупи (лужні). Щільність розташування іоногенних груп в білках висока

(одна карбоксильна або одна аміногрупа на 6...8 амінокислотних залишків), однак можливі і поліелектроліти з більш високою щільністю іоногенних груп — до одної групи на ланку ланцюга.

З поліелектролітів утворюються і полімерні тіла. Різні функціональні групи можуть бути включені до них або зразу при синтезі, або шляхом спеціальних реакцій сульфування, амінування, фосфолірування та ін. Саме полімерні тіла — поліелектроліти є найбільш типовими іонообмінниками (іонітами). За хімічним складом — це сульфований полімер стиролу з дівінілбензолом, вміст останнього $\approx 8\%$. Якщо вміст дівінілбензолу нижче, то одержують іоніти із зниженим набряканням. Останнє покращує механічні властивості каталізатора, але погіршує його кінетичну характеристику.

Елементарний склад сульфованого полімеру стиролу, % (мас.):
С — 50,6; Н — 5,5; S — 16,0; О — 27,75.

Щільність, насипна — 0,75 г/см³.

Зольність % (мас.) — 0,15.

Для отримання катіоніту КУ-2 полістирол і дівінілбензол змішують в заданому співвідношенні. Процес йде у присутності каталізатора (пероксида бензола). В одержаний співполімер вводять сульфогрупи, наприклад, шляхом сульфювання. Потім сульфохлоридні групи обмивають. Реакція проводиться в діхлоретані, що викликає набухання сополімера в розчинювальну хлорсульфовану кислоту. Завдяки цьому реакція йде з високим виходом. Сульфогрупа — ClSO_2OH .

Каталізатор КУ-2 використовують для синтезу діфенілпропана, гідратації олефінів, дегідратації спиртів тощо.

При нормальному режимі роботи активність каталізатора не змінюється впродовж 900 годин.

Аніоніт АВ-17 відноситься до високолужних аніонітів. АВ-17 являє собою прозорі жовті зерна сферичної форми, розмірами 0,4...1,2 мм. Насипна щільність аніоніту 0,74 г/см³. Одержують його при взаємодії хлорметилювану співполімера і

дивініл-бензолу з триметиламіном. Аніоніт АВ-17 використовують як каталізатор в реакціях органічного синтезу.

Хімічна зшивка.

Іонообмінні смоли — це зшиті студені з міцною структурою конденсаційного гелю. Багато неорганічних іонітів, частково силікагель, глиняні мінерали в набряклому стані представляють собою типові гелеві системи.

Сітка звичайного гелевого іоніту неоднорідна, причому, вона значно більш неоднорідна у поліконденсаційних іонітів. Середній розмір ячейки сітки пов'язаний з кількістю «зшивок», тобто зі ступенем зшивки. Збільшення останньої веде до зменшення середнього розміру рухомості утворюючих ці ячейки ланцюга. По грубій оцінці середній розмір ячейки змінюється з 5 до 20 Å. Неоднорідність сітки — визначний недолік, який виявляється при сорбції іонітом достатньо великих, в особливості високомолекулярних органічних іонів. Вони заплутуються в більш дрібних ячейках сітки та загороджують проходи в більш великі ячейки, перешкоджаючи сорбції інших, навіть більш дрібних іонів або молекул. Десорбція великих іонів з смоли досить складна. В останній час синтезовані смоли з зшивкою з довголанцюгових агентів, що зшиваються. Синтезовані смоли мають пористу структуру, що існує і в сухому стані. Електронномікроскопічні знімки таких смол досить схожі зі знімками активованого вугілля.

Гелева фаза (тобто твердий скелет таких смол) сильно спресована, бо при синтезі вводиться багато зшивки (18...36 % дівінілбензолу). Тому навіть у набряклому стані вічки гелевої фази досить дрібні. В таких смолах маються явні пори з діаметром 200...2000 Å, однак розмір більшої частини пор 150...250 Å.

Недолік таких смол — помітне зменшення їх об'ємної обмінної ємності. Наявність же систем внутрішніх пор та збільшення питомої поверхні дає наступні переваги:

- іонообмінна здатність смол проявляється у слабкополярних розчинах, де вона раніше не проявлялася;

- різко підсилюється здатність смол до кислотно-лужного каталізу, в тому числі у слабкополярних розчинах;

- суттєво збільшується здатність смол до адсорбції достатньо великих органічних іонів та молекул;

- відмічається підвищена механічна стійкість зерна, а також їх стійкість по відношенню до «осмотичного удару» — різкій неодноразовій зміні концентрації зовнішнього розчину. Для звичайних смол це веде до розтріскування зерна через різкі зміни усадки та набрякання.

Структура іонообмінних смол.

За структурою іонообмінні смоли поділяють на гелеподібні та макропористі. В макропористих іонообмінниках йде гетерогенний обмін іонами на поверхні пор. Їх середній радіус частіше за все знаходиться в межах 0,01...0,1 мкм. Швидкість обміну суттєво залежить від пористості зерна, хоча остання зазвичай не впливає на обмінну ємність. Чим більше об'єм та розмір пор, тим швидше внутрішня дифузія. Сумарний питомий об'єм пор складає долі кубічного сантиметру на грам зерна, а питома поверхня вимірюється десятками, а інколи досягає сотень квадратних метрів на грам зерна.

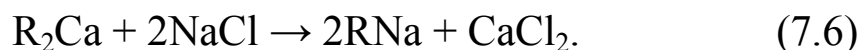
Гелеподібні іонообмінні смоли складаються з гомогенних зерен, в сухому вигляді не мають пор і непроникні для іонів та молекул. Вони стають проникливими після набухання у воді або у водних розчинах, що забезпечує іонний обмін в результаті міжмолекулярної дифузії іонів всередину вуглецевоводневої сітки іоніту-матриці. Чим сильніше набухає іоніт, тим легше та швидше йде обмін іонами. Іоніт набухає тим сильніше, чим більше в ньому функціональних груп, що здатні гідратуватися, а також з чим більшою кількістю протиіонів, що здатні гідратуватися, вони пов'язані. Найбільшу кількість протиіонів містить іоніт, якщо протиіони є однозарядними. Коли протиіони є двох- або трьохзарядними, іоніт набухає слабше. В концентрованих розчинах набухання менше, ніж в розбавлених. Більшість неорганічних іонітів зовсім або майже не набухають, хоча і поглинають воду.

Механізм іонного обміну.

Рівняння гетерогенних реакцій іонного обміну записують наступним чином (на прикладі взаємодії Са-катионіту з розчином NaCl):



або



Для здійснення реакції катионного обміну, наприклад:



H-катионіт спочатку переводять в сольову форму:

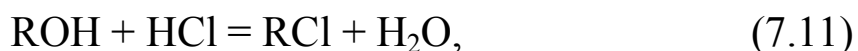


а далі ведуть послідовно два процеси:



Одна з цих двох реакцій (отримання KNO_3) — та, що продуцирує; інша (отримання RK) — та, що регенерує катионіт.

Переведення в сольову форму OH-аніоніту можна здійснювати за реакцією:



а далі вести обмін аніонами:

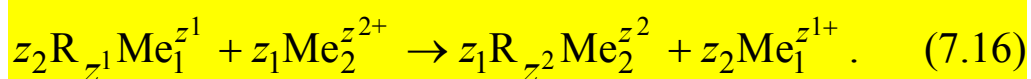


Кислотні або лужні властивості іонітів відновлюються при промиванні їх розбавленими розчинами кислот або лугів за реакціями типу:



Упродовж гетерогенного обміну іонів змінюється іонний склад розчину, що може супроводжуватися реакціями подальшої дисоціації, які проходять в ньому. Система наближається до рівноваги, по досягненню якої процес припиняється.

Якщо катіоніт в Me_1 -формі $R_{z_1}Me_1^{z_1}$ (де z_1 заряд Me_1) обмінюється з іонами металу $Me_2^{z_2}$ (де z_2 заряд іону Me_2), що знаходяться в розчині, та цей обмін не супроводжується іншими процесами (комплексоутворенням та іншими), то рівняння зворотної реакції буде:



Концентраційна константа рівноваги цієї реакції буде мати вигляд:

$$K = \left(\left[Me_1^{z_1} \right]^{z_2} \left[R_{z_2} Me_2^{z_2} \right]^{z_1} \right) : \left(\left[Me_2^{z_2} \right]^{z_1} \left[R_{z_1} Me_1 \right]^{z_2} \right) \quad (7.17)$$

Для розрахунку константи термодинамічної рівноваги необхідно концентрацію іонів замінити їх активностями. Однак дані про коефіцієнти активностей іонів в багатоконпонентних розчинах досить обмежені, а методи визначення коефіцієнтів активностей іонів в складі набряклих іонітів поки що зовсім відсутні. Тому для розрахунку іонообмінних рівноваг користуються концентраційними константами, які розраховують за експериментальними даними. Їх називають також константами обміну. При вираженні рівноважних концентрацій в молярних або еквівалентних долях константи обміну безрозмірні. Для реакцій між іонами з однаковими зарядами константи обміну безрозмірні незалежно від вибору одиниць концентрацій.

Ліотропний ряд отримуємо шляхом розміщення іонів за нарощувальними значеннями констант обміну з даним іонітом. Так, для однозарядних катіонів на сильнокислотних полімеризаційних катіонітах з шивкою з 8 % дівінілбензолу ліотропний ряд буде мати вигляд: $Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Cs^+$.

Для двохзарядних катіонів: $Mg^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$.

Для однозарядних аніонів на сильно основних четвертично-амонієвих аніонітах: $\text{OH}^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^-$.

Іонний обмін — процес сорбційний, тому ізотерми іонного обміну подібні ізотермам адсорбції. Вони виражаються функцією загального виду $a = f(c)$, де a — концентрація поглиненої речовини (іону) в сорбенті (іоніті); c — концентрація тієї ж речовини в розчині при рівновазі.

Швидкість іонного обміну на іонітах, які звичайно використовуються, досить велика. Рівновага устанавлюється за долі хвилин, інколи за декілька хвилин. Іонний обмін — процес хемосорбційний, що складається з зовнішньої дифузії іону, який сорбується до поверхні зерна сорбенту, внутрішньої його дифузії в зерні до зони хімічної реакції та зворотної дифузії іону, який десорбується та витісняється, всередині зерна та розчину. Обмінні хімічні реакції всередині іонітів зазвичай йдуть з швидкостями значно більшими, ніж дифузія іонів, яка лімітує процеси іонного обміну. Ці процеси підпорядковуються закономірностям дифузійної кінетики, причому, взаємодія між розчинами електролітів з малою концентрацією поглинених іонів та іонітами великої обмінної ємності при малому ступені зшивки лімітується найчастіше зовнішньою дифузією, а в концентрованих розчинах та при більших ступенях зшивки — внутрішньою дифузією. Швидкість дифузії та обміну збільшується зі зменшенням розміру зерна іоніту.

Рівняння кінетики процесу, що лімітується зовнішньою дифузією, для зерна іоніту, яке знаходиться в якомусь об'єму

$$\partial a / \partial \tau = k' \Delta c, \quad (7.18)$$

де a — концентрація поглиненого іону в сорбенті в момент часу τ ; k' — коефіцієнт швидкості процесу, який однесено до одиниці площі поверхні; Δc — рухома сила, яка виражена через різницю фактичної та рівноважної концентрацій іону, що поглинається в розчині.

Значення k' залежить від коефіцієнта дифузії іона в рідині та від гідродинамічних умов. Збільшення k' при збільшенні швидкості обтікання зерна розчином свідчить про те, що процес є зовнішньодифузійним.

У промисловості іонний обмін протікає зазвичай в динамічних умовах, коли розчин або сорбент, або той та інший знаходяться в русі. Процес може бути періодичним, напівбезперервним або безперервним. При стаціонарному режимі його швидкість у конкретній точці системи є функцією координат і не залежить від часу. При нестаціонарному режимі вона залежить і від координат, і від часу.

Вплив завантаження іонообмінної смоли на ступінь вилучення сполук.

Напівбезперервний процес найчастіше здійснюється в колонному апараті, який заповнено нерухомим шаром зернистого іоніту, крізь який зверху вниз або знизу вверху фільтрується розчин електроліту. Висота шару іоніту, що необхідна для досягнення необхідних показників обміну, залежить від іонообмінних властивостей іоніту та його порізності (вона зазвичай декілька менше — 50 % від об'ємної швидкості розчину) та властивостей (концентрації, щільності, в'язкості). Процес, що продукує, та процес регенерації іоніту періодично змінюють один одного, причому, в обох режимах розчини можуть переміщуватися в одному або у протилежних напрямках. В останньому випадку регенерацію називають протиточною.

При фільтруванні розчину через колону з іонітом спочатку спрацьовуються перші по ходу рідини його шари. Поступово фронт та зона реакції переміщуються до кінця шару іоніту, та настає проскакування іонів, які поглинуто з розчину. Якщо задачею є їх вилучення з розчину, то процес слід припинити до вичерпування повної поглинальної здатності сорбенту. Коли передбачається 100 % заміна іонів в сорбенті, то частина іонів, які обмінюються розчином, не буде з нього вилучена.

Фронт гетерогенної реакції переміщується в напрямку руху розчину зі швидкістю, яка залежить від властивостей системи, концентрації іонів, швидкості потоків та характеру іонообмінної ізотерми.

Динаміка іонного обміну описується системою рівнянь статистики, кінетики та матеріального балансу. Однак кінетичні моделі іонного обміну різні. Процес може контролюватися зовнішньої та внутрішньою дифузією, або хімічною реакцією між іоном та компонентом розчину. Інколи він залежить від інших факторів, наприклад від зміни об'єму іоніту, від дифузійного електричного потенціалу тощо. В зв'язку з цим запропоновано велику кількість рівнянь для різних варіантів механізму процесу. Апріорний (незалежний) вибір тієї або іншої кінетичної моделі і, як наслідок, кінетичного рівняння для конкретного іонообмінного процесу зазвичай ускладнений — необхідне попереднє експериментальне дослідження. Частіше за все закономірності кінетики іонного обміну в основному ідентичні закономірностям для дифузійних адсорбційних процесів, де масопередача в значній мірі залежить від гідродинамічних умов.

У промисловості знайшла широке застосування поки одна група органічних твердих каталізаторів — іонообмінні смоли (іоніти), що каталізують хімічні перетворення при етерифікації, алкилуванні, дегідратації, полімеризації.

Використовування іонітів як каталізаторів має перевагу перед кислотами і лугами:

- а) знижується можливість протікання побічних реакцій;
- б) продукти реакції і каталізатор легко розділяються фільтруванням;
- в) усунена корозійна дія каталізатора на метал, що спрощує конструкційне оформлення процесу;
- г) іоніти легко регенеруються, а тому використовуються багато разів.

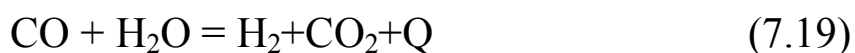
Каркас іоніту використовують як носій металу-каталізатора.

7.4. Сольові, кислотні, оксидні промислові каталізатори

Методом осадження компонентів із розчинів одержують близько 80 % каталізаторів і носіїв. В залежності від природи випадання осаду ці контактні маси умовно розділяються на сольові, кислотні і оксидні. Прикладом оксидних каталізаторів є оксидо-залісні контакти з різноманітними промоторами, які використовуються при конверсії оксиду вуглецю з водяною парою.

Для конверсії газоподібних вуглеводів застосовують каталізатор ДІАП-16, який складається із оксидів нікелю, алюмінію, кальцію, барію та інших складових елементів [1, 2]. Склад каталізатору ДІАП-16, %: NiO — $26,5 \pm 1,5$; CaO — $10 \pm 2,0$; Al₂O₃ — не менше 57,0. Випускають його у вигляді циліндриків сірого кольору розмірами 15×6 мм.

Конверсія СО являється складовою частиною процесу виробництва водню для синтезу аміаку. Процес парової конверсії протікає за реакцією:



в присутності каталізаторів, які готують на основі оксидів Cr, Cu, Ni, Zn, Mg та ін. Найбільш розповсюджені каталізатори — залізохромовий марки СТК-2-5 для середньотемпературної конверсії та каталізатор низькотемпературний НТК-4.

Об'єм каталізатору визначають за формулою:

$$V_k = v \cdot \tau \cdot c, \quad (7.20)$$

де v — швидкість газової суміші при нормальних умовах, м³/с; c — коефіцієнт запасу, який вводять у зв'язку з поступовим старінням каталізатору, його приймають в межах 1,5...2; τ — час контакту газової суміші з каталізатором, с.

Для залізохромового каталізатору об'ємна швидкість складає $W = 270 \dots 400$ м³ сухого газу за 1 годину на 1 м³ при $P_0 = 0,1$ МПа, а при підвищеному тиску — $W = 1300 \dots 2000$ год⁻¹.

Час контакту визначається за формулою:

$$\tau = \frac{\mu \cdot 273 \cdot 3600}{T \cdot W \cdot (n+1) \cdot P_0} \quad (7.21)$$

де W — об'ємна швидкість сухого газу, год⁻¹; μ — частка вільного об'єму каталізатору, яка складає 0,45...0,5; T — температура процесу, К; n — відношення об'ємів пару і газу в початковому газі; P_0 — тиск в реакторі, МПа.

Продуктивність каталізатору, який завантажується в конвертор, характеризує його активність, що визначається за формулою:

$$z = \frac{\mu \cdot P \cdot 273 \cdot 3600}{c \cdot \tau \cdot T} \cdot \frac{C_{CO}}{100(n+1)}, \quad (7.22)$$

де C_{CO} — концентрація оксиду вуглецю в початковому газі, %.

До кислотних каталізаторів належать силікагелі, алюмогелі, алюмосилікати, які застосовують для крекінгу, гідратації, дегідратації та ізомеризації вуглеводів. Представником сольових осаджених каталізаторів являється барієва алюмованадієва контактна маса (БАВ), яка використовується в сульфатнокислотній промисловості для окислення двооксиду сірки в SO_3 , а також каталізатор марки ІК, низькотемпературний ванадієвий каталізатор окислення SO_2 та каталізатор КС. У виробництві сульфатної кислоти контактним методом окислення SO_2 в SO_3 за реакцією:



протікає тільки у разі, якщо присутній каталізатор. Найбільше розповсюдження з перерахованих каталізаторів отримав каталізатор БАВ — це вітчизняна контактна маса. Формула БАВ: $V_2O_5 \cdot 12SO_3 \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 2K_2O_3 \cdot BaO \cdot nKCl$. Щільність контактної маси — 0,65 г/см³, питома поверхня — 8 м²/г.

Для досягнення заданого ступеню окиснення SO_2 в SO_3 газова суміш повинна стикатися з ванадієвою контактною масою на протязі визначеного часу. Фіктивний час стикання τ , віднесений до об'єму газу при нормальних умовах, пов'язаний з об'ємом газу, який надходить за 1 годину через визначений об'єм каталізатору та об'ємом контактної маси співвідношенням

$$\tau = \frac{v}{V}, \quad (7.24)$$

де v — об'єм контактної маси, м^3 ; V — швидкість газу при нормальних умовах, $\text{м}^3/\text{с}$.

Для врахування можливих відхилень фактичного технологічного режиму процесу від заданого та зниження активності контактної маси з часом, в практичні розрахунки вводять коефіцієнт запасу c . Необхідний об'єм контактної маси буде дорівнювати:

$$v = c \cdot V \cdot r, \quad (7.25)$$

де c — коефіцієнт запасу маси, який приймають на основі практичних даних, і для кожного газу контактної маси він різний (табл. 7.1).

У виробничих умовах суттєве значення має швидкість окиснення SO_2 , від якої залежить кількість двооксиду сірки, яка окислюється за 1 годину на одиницю маси каталізатору, а значить — витрати каталізатору, розміри контактної апарату та інші техніко-економічні показники процесу окиснення.

Таблиця 7.1. Об'єм контактної маси в апаратах різних типів м^3

Апарати	Шари				
	1	2	3	4	5
з проміжними теплообмінниками	4	2	1,3	1,35	—
з введенням холодного газу після 1-го шару	4	3	2	1,0	1,35

Швидкість окиснення SO_2 характеризується константою швидкості:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (7.26)$$

де k_0 — коефіцієнт; E — енергія активації, Дж/моль; R — універсальна газова стала, $R = 8,315$ Дж/(моль $^\circ\text{C}$); T — абсолютна температура, К.

Швидкість руху газу ω і висота шару контактної маси пов'язані з потужністю Π контактної апарату наступним чином:

$$\omega = C_1(\Pi/\alpha), \quad (7.27)$$

$$h = C_2(\Pi/\tau \cdot \alpha), \quad (7.28)$$

де α — концентрація SO_2 в газі; C_1, C_2 — постійні величини; τ — час контакту.

Гідравлічний опір (Па) свіжої контактної маси розраховується за формулою:

$$\Delta P = 9,8 \cdot A \cdot \omega \cdot 1,74 \rho \cdot h, \quad (7.29)$$

де ω — фіктивна швидкість газу, м/с, ρ — питома вага газу, г/м³; h — висота шару гранульованої контактної маси, м; A — коефіцієнт, який залежить від форми і розміру гранул контактної маси.

Для гранульованої ванадієвої контактної маси при $\omega = 0,4 \dots 1,0$ м/с коефіцієнт A складає [4]:

Розмір зерна, мм	4	5	6	8	10
A	725	500	420	340	300

Для кільцеподібної ванадієвої контактної маси із зернами розмірами $10 \times 10 \times 3$ мм у розрахунках можна прийняти $A = 160$.

Гідравлічний опір киплячого шару каталізатору не залежить від розміру зерна, тому для каталітичного окиснення SO_2 в киплячому шарі використовують дуже дрібні сферичні гранули (радіус зерна від 0,5 до 2 мм). Швидкість окиснення SO_2 в киплячому шарі каталізатору однакова і рівняння для розрахунків має вигляд:

$$\tau = \frac{\alpha \cdot x \cdot (1 - 0,2x)}{k \cdot p \cdot (1 - x) \cdot \left[\beta - \frac{1}{p} \left(k \frac{x}{k_p(1-x)} \right)^2 \right]}, \quad (7.30)$$

де x — ступінь перетворення SO_2 на виході із киплячого шару каталізатору; α — концентрація SO_2 в газі (початкова), долі одиниць; k_p — константа рівноваги; P — загальний тиск, Па.

Ступінь перетворення являється одним із основних показників роботи контактних сульфатнокислотних систем. З підви-

щенням ступеня перетворення знижується вміст двооксиду сірки у викидних газах. Наприклад, при $x \approx 0,995$ у викидних газах міститься приблизно 0,04 % SO₂.

Контрольні питання

1. Які каталізатори відносяться до природних?
2. Що являє собою каолін?
3. Які основні стадії включає процес виробництва каталізаторів на основі глини?
4. Назвіть основні апарати, які входять до складу технологічної схеми виробництва каталізатора на основі бентонітових глин.
5. Де застосовується каталізатор на основі глин? Наведіть його хімічний склад.
6. Що являє собою цеоліт?
7. Де застосовується цеолітові каталізатори?
8. Які типи цеолітів існують?
9. Перерахуйте основні стадії виробництва цеоліту.
10. Яке обладнання входить до технологічної схеми виробництва гранульованого цеоліту?
11. Що називається іонообмінним процесом? Що уявляють собою іоніти ?
12. Яким вимогам повинні відповідати іонообмінні смоли ?
13. Що називається поліелектролітами?
14. Що таке іонообмінна здатність сорбентів?
15. Назвіть основні типи іонітів.

8. АНАЛІЗ РОБОТИ КАТАЛІЗАТОРІВ І АКТИВНИХ СОРБЕНТІВ НА СТАДІЯХ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ І СИНТЕЗ-ГАЗУ

8.1. Методи інтенсифікації роботи каталізаторів гідрування сірчаних сполук

Вітчизняна та зарубіжна технології виробництва водню і синтез-газу базуються на вуглеводних газах, як основної сировини для одержання синтетичного аміаку і спиртів. У перспективі намічається розширити сировинну базу, використовуючи тверду вуглецеводневу сировину, кам'яне вугілля і сланці. Це приверне увагу дослідників і технологів до аналізу способів переробки генераторних, коксових, газифікаційних і інших газів.

Нижче наведено аналіз роботи каталізаторів і активних сорбентів, які застосовувались раніше, експлуатуються зараз і тих, які розробляються для окремих стадій виробництва водню і синтез-газу.

Процес очистки природного газу від сірчаних сполук є безперервним і складається з наступних стадій:

- каталітичне перетворення органічних сірчаних сполук у сірководень на каталізаторі за рахунок гідрування при температурі не більш 400 °С і тиску до 0,8 МПа;

- адсорбції сірководню поглинальною масою на основі оксиду цинку при температурі 400 °С. У схемах виробництва водню очистка здійснюється в апаратах поличного типу, а в схемі виробництва аміаку — радіального типу.

Вміст сірчаних сполук у природних газах, які надходять на виробництво з магістральних трубопроводів, може змінюватись у широких інтервалах: від десяти тисячних до десятих відсотку.

У вітчизняних родовищах природного газу більша частина органічної сірки знаходиться у вигляді меркаптанів. Крім того,

присутні домішки: сульфіді, дісульфіді, полісульфіді. Вміст сірки повинен бути не більш 2...3 мг/м³.

Після аналізу початкової сировини на вміст сірчаних сполук і роботи каталізаторів конверсії метану і СО була випробувана схема з трьома паралельними потоками, яка вміщала по два послідовно працюючих апарати з розподілом газу.

У перший по ходу газу завантажувався десульфідуючий каталізатор 481-Cu, а в другий — поглинальний адсорбент — 481-Zn.

Каталітичне перетворення органічних сполук на залізооксидному каталізаторі 481-Cu протікає за рахунок гідрування при температурі 350 °С і тиску $P = 0,95$ МПа.

У результаті експлуатації спостерігалось відкладання сажі на каталізаторах, в трубопроводах, в теплообмінній апаратурі. Для уникнення цього було запропоновано збільшити подачу водню до 15 % об. і вести процес у присутності водяної пари. Надлишок водню не дає утворюватися диспропорції з виділенням вуглецю і гальмує деструкцію метану. Це дозволяє підтримувати активність каталізатора риформінгу метану на визначеному рівні за рахунок м'якого режиму його роботи.

Свіжий каталізатор гідрування 481-Cu, який складається на 80...86,5 % з неактивної форми $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, не працює до тих пір, доки не буде переведений в активну форму Fe_2O_3 . Для цього був втілений спосіб відновлення каталізатору, який полягає у наступному: до 300 °С розігрів каталізатора ведеться азотом за розробленим графіком; при досягненні заданої температури в шарах каталізатора, дозується водень з поступовим підвищенням температури до 400 °С; при цьому відбувається відновлення оксидзалізної складової каталізатора.

Сірководень, який утворюється при гідруванні сіркоорганічних сполук, поглинається адсорбентом — каталізатором 481-Zn, який не потребує відновлення і тільки розігрівається вкупі з гідруючим каталізатором до 400 °С (481-Zn з вмістом 70 % оксиду цинку). Строк служби каталізатора 481-Cu приблизно два

роки. В процесі роботи десульфуючий каталізатор перевідновлюється і переходить у форму FeS. Поглинач насичується сіркою, утворюючи ZnS, втрачає при цьому свої сорбційні властивості, що потребує його заміни на свіжий.

Великими перепонами для збільшення строку служби каталізатора 481-Cu є втрата механічної стійкості, утворення великої кількості пилу. Це все вимагає подальшого покращання технології експлуатації каталізаторів і застосування нових, більш активних контактних мас.

На сучасному етапі очистка природного газу від сірчанних сполук здійснюється методом гідрування їх на алюмокобальтмолібденовому або алюмонікельмолібденсилікатному каталізаторі з наступним поглинанням сірководню на адсорбентах — каталізаторах ДІАП-10, ДІАП-10-2, ДІАП-10-2А.

Свіжеприготовлений каталізатор містить Al_2O_3 , $CoAl_2O_4$, CoO , MoO_3 , $CoMoO_4$ і складний кобальтмолібденовий оксид. Активна форма каталізатора являє собою сполуку MoS_2 , що промотирований невідновленим оксидом кобальту. Можливо, що значення оксиду кобальту полягає в тому, щоб, по-перше, запобігти спіканню кристалітів молібдену і, по-друге, стабілізувати їх, і підвищити активність.

У процесі гідрування був також досліджений алюмомолібденовий каталізатор, який призначений для процесу гідроформілювання. Дослідження проводилось на установці, яка працювала під тиском 0,6 МПа, об'ємній швидкості 1200 год^{-1} і температурі $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Дослідження підтвердили, що необхідною активною складовою частиною каталізатора є оксид молібдену.

Каталізатор ДІАП-10-2 розроблений на основі оксиду цинку з активіруючою домішкою CuO (до 10 % мас.). Добавка міді дозволяє понизити температуру процесу очистки до $280...300^\circ\text{C}$, зменшує можливість завуглецювання поглинача.

Був також досліджений біфункціональний каталізатор Д-49, який являє собою суміш оксидів цинку та міді. Промислові

дослідження показали, що ступінь сіркоочистки у порівнянні з контактами 481-Cu і 481-Zn збільшується в 1,5 рази, строк служби не змінюється, і температура процесу залишається високою (вище 350 °C). Тому були продовжені пошуки нових контактів.

Контрольні дослідження загальної сіркоємності в імпульсному режимі проводилися на 4 АПМ і порівнювалися з поглинальною здібністю сорбенту ДІАП-10, який не містить міді (табл. 8.1). З таблиці видно, що найбільшу поглинальну здібність проявив мідноцинковий сорбент, активований марганцем (АПМ-5).

Таблиця 8.1. Загальна сіркоємність поглиначів

Поглинач	Метал-активуєча сполука	Робоча температура, °C	Сіркоємність, % мас	
			H ₂ S	CS ₂
ДІАП-10		400	31,5	22,4
АПМ-4	Хром	300	34,5	—
АПМ-5	Марганець	300	45,7	—
АПМ-7	Хром і молібден	300	40,4	—
АПМ-3	Хром і кобальт	300	39,1	—

Було також помічено, що з ростом сіркоємності вище теоретичної протікає підвищення кількості водню в викидних газах. Високе значення сіркоємності АПМ-5 пояснюється протіканням реакції розкладу сірководню. Каталітична система АПМ-5, розроблена і запропонована як каталізатор для очистки газу від сірководню, містить, % мас.: ZnO \approx 75,0; CuO — не більш 15,0; MnO₂ — не менш 11,0.

На основі отриманих даних, АПМ-5 можливо порекомендувати для очистки технологічних газів від H₂S при температурі 20...30 °C і природного газу за двохступеневою схемою, яка включає гідрування сірчаних сполук на алюмокобальтмолібденовому каталізаторі до H₂S з наступним поглинанням останнього каталізатором АПМ-5 при більш низькій температурі, ніж на промислових поглиначах типу ДІАП.

8.2. Каталітичний риформінг природного газу. Оптимізація роботи трубчастої печі

Процес риформінгу природного газу як в схемі виробництва аміаку, так і водню, проводиться на нікелевих каталізаторах типу ДІАП. В якості носія в них використовується або чистий оксид алюмінію, або з домішкою оксидів кальцію, магнію. Найкращими каталізаторами для реакцій конверсії метану є нікелеві та кобальтові каталізатори з добавками оксидів магнію, хрому, торію та ін. На таких каталізаторах рівновага досягається протягом 0,5...0,6 секунд при 700...900 °С.

Якість каталізатору в значній мірі залежить від природи носія, який визначає міцність каталізатору, поверхню його контакту та інше. Найчастіше в якості носія застосовують оксид алюмінію (глинозем), шамот та періклаз (плавлений оксид магнію). У деяких випадках каталізатори, що містять мідь, наносяться на кізельгур. Найбільше застосовують каталізатори наступного складу: 5 % Ni + 90 % Al₂O₃ + 1 % активаторів (MgO, Cr₂O₃, Th₂O₃) та 20 % металевого нікелю, 77 % оксиду алюмінію і 3 % портландцементу. Останній каталізатор приготований шляхом просочення твердого носія розчином Ni(NO₃)₂ з наступним прожарюванням каталізаторної маси та відновленням нікелю до металевого у струмені водню при температурі до 550 °С протягом 5 годин. Цей каталізатор найбільш активний та стійкий для конверсії метану при високому вмісті CO₂ у газі.

При каталітичній конверсії метану з киснем нікелевий каталізатор повинен мати більшу механічну та термічну стійкість, ніж каталізатор для конверсії метану з парою, так як процес кисневої конверсії метану протікає при вищих температурах. Для цього процесу пропонуються каталізатори, виготовлені з обпалених оксидів хрому, магнію та алюмінію, просочених розчином нітрату нікелю. Свіжозавантажені оксидні каталізатори до початку роботи повинні бути відновлені. Зазвичай процес відновлення ніке-

левих каталізаторів здійснюється воднем при температурі біля 400 °С або сумішшю метану та водяної пари при температурі 600...800 °С.

Характеристика каталізаторів конверсії метану, розроблених інститутом ДІАП та деякими американськими фірмами, наведена у табл. 8.2.

Таблиця 8.2. Загальні характеристики промислових каталізаторів конверсії метану

Каталізатор; конверсія	Каталітична активність, мг СН ₄ /(год·см ² ·Па), при температурі, °С			Щільність, кг/м ³		Термін служби років
	700	800	900	дійсна	уда- вана	
ДІАП-3; парокиснево- повітряна	2,4	4,1	5,8	4000	2300	3
ДІАП-8; парокиснева та пароповітряна	4,5	7,7	14,6	4000	1900	3
ДІАП-5; парова	3,9	6,9	13,9	3000	2100	3
ДІАП-16; парова	4,0	9,1	14,1	3200	2300	4
С-11-2 (США)	3,8	7,2	8,9	2900	1800	2-3
С-11-9 (США); парова	5,7	12,3	18,2	4100	2600	3

У вітчизняній промисловості для конверсії метану найбільше використовують каталізатор ДІАП-3, який має наступний склад: носій — Al₂O₃ — 93,6 %, активна частина NiO — 5,1 % та γ-Al₂O₃ — 1,8 %. Каталізатор виробляється у вигляді таблеток діаметром 12 мм та висотою 20 мм. Він добре зарекомендував себе для процесів конверсії метану з водяною парою при температурі 700...900 °С та з киснем при 1000...1100 °С. Нікелеві каталізатори, застосовувані для конверсії метану, легко отруюються сірчистими сполуками.

Сірководень або сіркоорганічні сполуки, що присутні у газі, вступають у взаємодію з каталізатором, утворюючи NiS.

Отруєння каталізатора у значній мірі є зворотною реакцією, оскільки при продувці воднем каталізатор частково відновлюється за реакцією:



Повністю відновити каталізатор не вдається, процес його дезактивації продовжується при переході на роботу з чистим газом. Дослідження показали, що для збереження стійкості каталізатору в інтервалі температур 400...800 °С необхідна ретельна очистка вихідних газів від сірчистих сполук.

При конверсії метану з киснем дезактивація каталізатору може наступити внаслідок відкладання в порах каталізатору коксу, що утворюється у процесі реакції. До початку конверсії каталізатор відновлюють воднем, або сумішшю метану з водяною парою та киснем.

Розглянемо, також, каталізатор ДІАП-16 (вміст нікелю — до 25 %, введені також оксиди алюмінію, кальцію і магнію). Зараз більш широке застосування знаходить каталізатор ДІАП-8 (NiO — 6 %). Цей каталізатор використовується як в шахтних конверторах, так і в трубчастих печах. Він забезпечує достатню активність і стабільність.

Каталізатором, який прискорює реакцію риформінгу метану, є металевий нікель. Оксидні нікелеві каталізатори легко відновлюються воднем при температурі приблизно 400 °С на протязі 4...6 годин. При перегріві відновленого каталізатору утворюється алюмінат нікелю (шпінель) NiAl_2O_4 . Відновлення NiAl_2O_4 протікає з малою швидкістю і потребує більш високої температури, ніж відновлення каталізатора, де нікель знаходиться у вигляді оксидів. Підігрівання каталізатора парового риформінгу в трубчастих печах проводиться димовими газами при згорянні паливного газу в робочих пальниках. Відновлення каталізатора в реакційних трубках печі після підігрівання здійснюється воднем. Цей процес

закінчується при вмісті метану у розщепленому газі після печі не більш 1,8 % об. В цілому, цей процес показав себе економічно не вигідним: увесь процес від початку підігрівання до виходу на технологічний режим займає 10 діб.

Запропонований новий спосіб активації каталізатору, який полягає у тому, що в початковий період пропонується вести підігрівання каталізатору в середовищі азоту до максимальної температури (350...400 °С). Після цього поступово дозується водень, підвищується концентрація останнього і далі розщеплений газ подається в загальний колектор. Цей спосіб дозволяє досягти повноти відновлення оксидів нікелю. При цьому не утворюється алюмінат нікелю і в кінцевому результаті підвищується активність каталізатору.

Для забезпечення нормальної експлуатації каталізатору необхідно підтримувати співвідношення пара: газ. Установлено, що при паровій конверсії в трубчастих печах з подвійним надлишком водяної пари практично повністю виключається завуглецювання нікелевого каталізатору.

Для оптимального режиму роботи трубчастої печі парової конверсії були проведені експерименти в промисловому трубчастому реакторі. При режимі, що був установлений, проводили вимірювання температури і визначали розподіл концентрації газів за висотою каталізаторного шару через 1,1 м по ходу реакційного газу. Результати експерименту наведені на рис. 8.1.

Дослідження показали, що верхні шари каталізатору практично не приймають участі в реакції. Для зсуву точки розпалу реакції парового риформінгу необхідне попереднє допоміжне підігрівання реакційної суміші. При конструкції трубчастої печі ($D = 155$ мм; $l_{\text{заг.}} = 8000$ мм; $l_{\text{роб.}} = 6950$ мм) оптимальний температурний режим складав 650...800 °С при витратах водяної пари не менше 140 % в порівнянні з теоретично необхідною.

Робота каталізатора риформінгу метану залежить від умов експлуатації. Нікелеві каталізатори типу ДІАП дуже чутливі до дії сполук сірки. Збільшення вмісту сірки вище 15 мг/м^3 призводить до їх отруєння, різкому погіршення роботи і зміщення зони реакції.

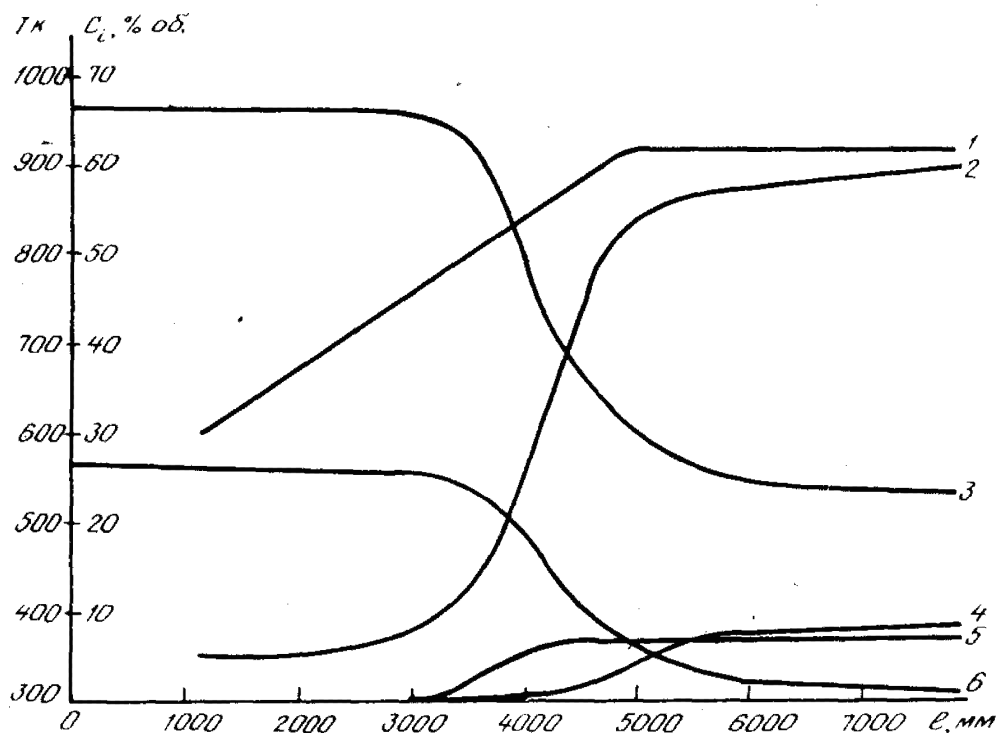


Рис. 8.1. Розподіл концентрацій газу по висоті трубчастої печі при паровій конверсії природного газу: 1 — температура; 2 — H_2 ; 3 — H_2O ; 4 — CO ; 5 — CO_2 ; 6 — CH_4 .

З метою часткової регенерації каталізатору від сірки в схемі виробництва аміаку проводять продувку азотоводневою сумішшю оберненим ходом, але цей спосіб краще підійде до схеми парокисневої конверсії виробництва водню.

При роботі каталізатору риформінгу метану з відхиленням від нормального режиму (на пониженій температурі, малому надлишку водяної пари) відбувається відкладання аморфного вуглецю в порах каталізатору і на його поверхні, що ускладнює підхід реагуючої суміші до активних центрів та призводить до того, що каталізатор втрачає свою активність. Відновлення активності

в процесі парокисневої конверсії досягається випалом вуглецю повітрям при температурі в шарах каталізатору 450...600 °С. Подача повітря проводиться в суміші з парою.

Щоб запобігти окисненню каталізатора і зберегти його активність в період нетривалих зупинок, продувку необхідно вести чистим азотом (вміст O_2 — 0,0001 %).

На основі проведеного аналізу можливо зробити наступні висновки:

- з усіх застосованих каталізаторів у промислових умовах для процесу риформінгу метану найбільшою активністю та стабільністю володіють контакти ДІАП-3 і ДІАП-8;

- вміст сірчаних сполук у початковому газі повинен бути не більш 5 мг/м³.

При риформінгу вуглеводневих газів отримується значна кількість монооксиду вуглецю (до 20 % об.). Підвищення вмісту водню і зниження до мінімуму концентрації СО в конвертованому газі досягається каталітичною конверсією СО водяною парою. Відповідно до умов термодинамічної рівноваги дана реакція протікає повніше при зниженій температурі, що обумовлено необхідністю застосування каталізатору.

Середнетемпературний залізохромовий каталізатор марки 482 (СТК) до останнього часу залишається кращим в даному процесі і знаходить широке застосування. Він активний в області температур 350...500 °С, що забезпечує залишок СО 3,5...4 %. Для збільшення ефективності виробництва водню за рахунок зменшення СО і витрат на очистку, потрібно проводити більш глибину конверсією СО, що досягається каталітичним гідруванням в метан, для чого необхідна температура нижче 300 °С. Це можливо тільки при наявності високоактивного низькотемпературного каталізатора.

Першим промисловим низькотемпературним каталізатором парової конверсії СО був цинкохромомідний каталізатор НТК-1. Він має низькі термостійкість і стабільність. Зараз працює каталі-

затор НТК-4. Вміст в ньому міді і оксиду алюмінію набагато більше, чим в НТК-1. НТК-4 застосовується при конверсії СО на другій ступені як в схемах виробництва аміаку, так і водню. З метою виявлення причин зниження активності каталізаторів проведені дослідження по застосуванню промислових каталізаторів гідрогенізації жирних кислот і їх складних ефірів в процесі парової конверсії СО.

Дослідження проводили на мідно-хромових каталізаторах типу ДПХ-106, який промотований оксидами кальцію чи барію. Для порівняння брали каталізаторні контакти НТК-1 і НТК-4.

Промисловий мідно-хромовий каталізатор був досліджений з додаванням барію в промисловому конверторі в схемі виробництва водню, як каталізатор низькотемпературної конверсії 2-й ступені. Результати модельних досліджень каталізатору КПВС-1 представлені в табл. 8.3. Виявлені недоліки: велике виділення тепла при розігріванні і відновленні каталізатора; недостатня механічна стійкість, що приводить до руйнування таблеток. Тому необхідно модифікувати каталізатор, наприклад, відомими модифікаторами, які стабілізують структуру формуючих каталізаторних мас. Це — оксиди і гідроксиди алюмінію.

Було досліджено вплив сполук алюмінію після введення в розчин нітрату алюмінію, тонкоподрібненого порошку активного оксиду алюмінію і їх сумішей. Зміна способу введення модифікатору дозволяє прослідкувати також характер зміцнення таблеток каталізатора. Виявлено, що добавка алюмінію підвищує міцність у порівнянні з модельними сумішами ($\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$), але повне виключення хрому з каталізатора знижує активність більше, чим на порядок. Найбільший ефект був досягнений при одночасному введенні нітрату алюмінію з «затравкою» твердого порошку активного оксиду алюмінію. Найоптимальнішим виявився хімічний склад каталізатора, в якому мольне відношення компонентів наступне: $2\text{Cu} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (0,7 \dots 0,8) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Мідно-хромовий каталізатор має підвищену стабільність і активність (каталізатор марки КПВС-1). Цей каталізатор за своїми властивостям не поступається НТК-4 (табл. 8.3).

Таблиця 8.3. Результати модельних досліджень каталізатору КПРС-1 (об'ємна швидкість 1200 год⁻¹, відношення пара-газ 1:2)

Основні параметри	Дані випробувань		Середні дані	Данні НТК-4
	початок	кінець		
Температура конверсії, °С	190	260	240	240
Початковий вміст СО, %	22,6	20,9	21,0	10,0
Вміст СО після конверсії, %	1,6	2,6	2,0	2,8
Ступінь перетворення, %	93,1	87,5	90,5	84,5

Проводились також дослідження нанесеного каталізатору типу НТК-2Н. Цей каталізатор показав у промислових умовах високу активність і дозволив підвищити продуктивність конвертору по газу. Активність його в 1,5...2 рази перевищує активність змішаного контакту НТК-1. Він пропрацював 18,5 місяців і забезпечив необхідну ступінь переробки монооксиду вуглецю.

8.3. Особливості експлуатації низькотемпературних каталізаторів у процесі парової конверсії монооксиду вуглецю

Реакція конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою має достатню швидкість лише за присутності каталізаторів. На прискорення цього процесу впливають оксиди заліза, хрому, кобальту, нікелю. Оксиди міді мають більшу активність, ніж оксиди заліза, однак через схильність до швидкого отруювання сірчистими сполуками вони довгий час не знаходили широкого застосування.

Останнього часу як в Україні, так і за кордоном широке розповсюдження отримали порівняно дешеві середньо-температурні залізохромові каталізатори. Основні характеристики таких каталізаторів наведено у табл. 8.4.

З таблиці видно, що один з найважливіших показників каталізатору, а саме його активність, поки ще є невисоким. Тому першочерговою задачею в удосконаленні залізохромових каталізаторів є розробка методів підвищення активності останніх. У процесі конверсії СО домішки сірчистих сполук у контактній масі гідруються до сірководню, забруднюючи конвертований газ, і впливають на активність низькотемпературного мідьвмісного каталізатору другого ступеню конверсії оксиду вуглецю (II).

Таблиця 8.4. Фізико-хімічна характеристика каталізаторів

Тип каталізатору, виробник	Розмір гранул, мм	Вміст компонентів, % мас.			Насипна маса, кг/дм ³	Загальний обсяг пор, см ³ /см ³	Питома поверхня, м ² /см ³	Активність
		Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SO ₃				
82	8×5	92	7,5	0,35	1,1	0,646	60	1,0—1,3
482	8×8	92,5	7,3	0,30	1,7	0,579	124	0,9—1,1
М-482	8×8	91,7	7,2	0,60	1,55	0,498	61	0,6—0,8
1030 (Лейне Верке)	6×6	90,2	7,9	0,38	1,3	0,525	176	0,8—0,9
ВТК-4 (Польща)	8×8	88,6	7,4	1,2	1,4	0,473	99	0,9
ВТК (Румунія)	10×12	90,5	10,4	1,3	—	0,441	75	—
С-12-1 (США)	10×5	87,0	11,8	0,4	1,2	0,525	246	0,75-1,3
С-3А (США)	6×6	89,3	7,8	0,43	—	—	—	0,9
15-4 (Англія)	9×9	89,2	8,0	0,29	1,25	0,674	236	0,8
К-6-10 (БАСФ)	6×6	88,1	10,1	0,26	1,0	0,776	138	0,75

Пориста структура каталізаторів конверсії СО, які виготовлені різними способами, відрізняється головним чином, обсягом пор, що впливає на насипну масу. Чим вище пористість, тим ме-

нша насипна маса і, отже, менша витрата каталізатору на завантаження реактора. Відновлені каталізатори в процесі промислової експлуатації мало змінюють свою пористість і їх активність визначається лише фазовим і хімічним складами.

У промислових умовах, коли процес конверсії СО здійснюється в дифузійній області, гальмування реакції дифузійними факторами відбувається в порах каталізатора і змінюється в залежності від температури. З іншого боку, активність каталізатора залежить від пористої структури і розмірів гранул. При однаковій пористості формованих та таблетових каталізаторів їх активність мало відрізняється. З підвищенням тиску в системі ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатору зростає, що призводить до збільшення його продуктивності.

Для другого ступеню конверсії та для тонкої очистки технологічних газів від сірчаних сполук розроблені низькотемпературні цинк-хромові каталізатори конверсії (НТК). До розряду низькотемпературних каталізаторів варто віднести оксидний цинк-хромовий каталізатор (НТК-4). Він дозволяє проводити процес при температурі 77...147 °С. Активність цього каталізатору в порівнянні з закордонними зразками характеризується даними, що наведені в табл. 8.5.

Таблиця 8.5. Значення констант швидкості реакції при стандартних умовах для різних каталізаторів

Каталізатор	Розмір гранул, мм	Константа швидкості, год ⁻¹ при температурі, °С			Механічна міцність по торцю таблетки, МПа
		217	147	77	
НТК-4 (Росія)	5×5	3,65	4,1	1,75	23,0
С-18-1 (США)	3×6	3,8	3,65	1,79	19,1
52-А (Англія)	3,75×5,5	3,55	3,42	2,08	33,0
1960 (ФРН)	4,4×5	3,63	4,0	—	13,2

8.4. Кінетика конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою

Згідно досліджень В. І. Атрощенко та О. Я. Лобойка, швидкість реакції конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою під тиском на залізохромовому каталізаторі з добавками лужних активаторів гальмується оксидом вуглецю (IV), що утворюється. І чим нижча температура реакції, тим значніше це гальмування. Якщо реакція конверсії протікає вдалечині від стану рівноваги і співвідношення пара : газ вище стехіометричного, то за H_2O порядок реакції відповідає нульовому [15, 21, 28–29].

Дані, отримані В. І. Атрощенко й О. Я. Лобойка, за визначенням порядків реакції конверсії оксиду вуглецю (II) — загального (z) і за CO (τ) наведені у табл. 8.6.

Таблиця 8.6. Дані по визначенню порядків реакції конверсії оксиду вуглецю (II) — загального (z) і за CO (τ)

Ступінь перетворення CO	30	40	50	60	70	80
Загальний порядок, (z)	0,480	0,492	0,496	0,500	0,498	0,494
Порядок за CO , (τ)	1,050	1,042	1,056	1,043	—	—

Середнє значення (z) виявилось близьким до 0,5, у той час як значення (τ) відповідає першому порядку.

Таким чином, на підставі експериментально знайдених показників частинних порядків реакції за всіма компонентами, з урахуванням протікання зворотної реакції кінетичне рівняння, що описує швидкість процесу, буде мати вигляд:

$$\omega = k \cdot \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}^r} \cdot M(x), \quad (8.2)$$

де k — константа швидкості; P_{CO} , P_{CO_2} — парціальні тиски CO і CO_2 відповідно; $M(x)$ — коефіцієнт, що враховує протікання зворотної реакції. Його визначають за співвідношенням:

$$M(x) = 1 - \frac{K_1}{K_2}, \quad (8.3)$$

де K_1 — константа рівноваги реакції; K_2 — константа того ж виду, що і константа рівноваги, однак у виразі для її визначення підставляються не рівноважні, а поточні концентрації компонентів; r — порядок реакції за CO_2 , що залежить від температури і визначається рівнянням:

$$r = 21,45 \cdot 10^3 \cdot T^{-1,75}. \quad (8.4)$$

На середньотемпературному залізохромовому і низькотемпературному цинк-хромово-мідному каталізаторі швидкість реакції підкоряється залежності:

$$\omega = k \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - K_p^{-1} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{A p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}}, \quad (8.5)$$

де ω — швидкість реакції; k — константа швидкості прямої реакції; K_p — константа рівноваги; A — коефіцієнт, що залежить від температури.

Для залізохромового каталізатору:

$$\lg A = -\frac{8800}{4,57T} + 2,32, \quad (8.6)$$

$$\lg k = \frac{34000}{4,57} + 10,2. \quad (8.7)$$

Швидкість реакції конверсії на високотемпературному залізохромово-мідному каталізаторі, нанесеному на оксид магнію, визначається рівнянням:

$$\omega = k \frac{(p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}})}{p_{\text{H}_2}} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5}, \quad (8.8)$$

де p_{CO} — рівноважний парціальний тиск оксиду вуглецю (II).

Значення констант швидкості за даними В. І. Атрощенко зі співробітниками наведені в табл. 8.7.

Таблиця 8.7. Залежність константи швидкості реакції від тиску

Температура, К	Константа швидкості при тиску, Па				
	$0,98 \cdot 10^5$	$39,2 \cdot 10^5$	$5,88 \cdot 10^6$	$7,84 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^6$
320	1,68	1,57	1,41	1,90	1,85
380	6,53	7,20	6,73	7,19	6,41
450	32,6	30,0	31,78	30,83	33,20
500	74,3	76,20	73,0	77,20	75,80

У кінетичній області температурна залежність константи швидкості реакції описується рівнянням:

$$k = 4,95 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{86000}{RT}\right), \quad (8.10)$$

де 86000 — енергія активації, Дж/моль; R — газова стала, яка становить 8,3143 Дж/(моль·К); T — температура, К.

Якщо конверсію проводити на цинк-хромовому каталізаторі, її швидкість контролюється парціальним тиском оксиду вуглецю (II):

$$-\frac{dp_{\text{CO}}}{d\tau} = k \cdot p_{\text{CO}}. \quad (8.11)$$

Дослідження, виконані О. Я. Лобойком на залізохромовому активованому каталізаторі при температурах 217...397 °С в інтервалі тисків 5,88...9,80 МПа, свідчать про те, що підвищення тиску незначно зменшує поточний ступінь перетворення оксиду вуглецю (II).

Продуктивність одиниці об'єму каталізатору збільшується прямо пропорційно кореню квадратному зі значення тиску:

$$z = z_0 \sqrt{P / P_0}, \quad (8.12)$$

де z_0 — продуктивність одиниці об'єму каталізатору при атмосферному тиску; P / P_0 — відносний тиск; P — тиск у системі, Па; P_0 — стандартний атмосферний тиск, що дорівнює $0,98 \cdot 10^5$ Па \approx $\approx 0,1$ МПа.

Дійсно, порівнюючи навантаження, при яких у даний час працюють промислові установки конверсії оксиду вуглецю (II), можливо помітити, що їх продуктивність, яка виражена через

об'ємну швидкість, пропорційна кореню квадратному зі значення тиску (табл. 8.8).

Що стосується вибору оптимального тиску на стадії конверсії то він, очевидно, буде залежати від сукупності цілого ряду факторів і, зокрема, від способу подальшої переробки конвертованого газу.

Таблиця 8.8. Залежність об'ємної швидкості реакції від застосовуваного тиску (промислові дані)

Тиск, Па	$0,98 \cdot 10^5$	$1,67 \cdot 10^5$	$9,8 \cdot 10^5$	$19,6 \cdot 10^5$	$39,2 \cdot 10^5$
Об'ємна швидкість, год ⁻¹	256–300	300–400	800–900	1500–1700	2000–3000

Каталізатор низькотемпературної конверсії дуже чутливий до температури і дезактивується при 270 °С і вище. Відновлення активності каталізатору виконують шляхом окиснення при температурі 230 °С і наступного відновлення в присутності водню або метану.

При запуску агрегату конверсії СО швидкість розігріву каталізаторів складає 100 °С на годину. При 100 °С слід передбачити витримку для видалення вологи. Нормальний перепад тиску в реакторі складає приблизно 0,03 МПа. При більшому перепаді тиску можливе руйнування каталізатору, особливо в реакторах шахтного і поличного типів.

Удосконалювання технології конверсії оксиду вуглецю можливо у наступних напрямках:

- розробка нових, активніших і стійкіших до отруєння сполуками сірки і хлору і до термічного спікання, каталізаторів;
- захист каталізатору шаром поглинача отрутних домішок, які містяться в конвертованому газі;
- застосування очистки конвертованого газу від СО₂ після середньотемпературної конверсії.

На основі аналізу процесу активації низькотемпературних каталізаторів, вивчення термодинаміки відновлення компонентів каталізаторів НТК був рекомендований і втілений новий спосіб активації каталізаторів. Сутність способу — ступеневе проведення процесу:

- сушка в інертній атмосфері до температури 100...120 °С. Після сушки міцність каталізаторів підвищується на 20...25 % (в атмосфері азоту);

- відновлення до температури 240...250 °С в газовому потоці при швидкості 100...500 год⁻¹. Після цього в гриючий інертний газ дозують і випалюють з повітрям конвертований газ з розрахунку, щоб остаточний вміст газу-відновлювача не перевищував 3 % об. Газом-відновлювачем може бути газ після конверсії метану, а також синтез-газ для виробництва спиртів.

На процес формування активного контакту впливає не тільки температура, а і природа відновлювача. Максимальна швидкість відновлення спостерегається у зразку, в якому присутній СО і Н₂.

Відносно велика швидкість відновлення при сумісній присутності СО і Н₂ може привести до перегріву каталізатора, тому при розігріванні і активації підняття температури здійснюється в декілька етапів. При співвідношенні пара-газ 0,6...0,7; вмісті СО на вході в каталізатор до 5,5...6 %; температурі 220...240 °С і навантаженні 1000...1500 год⁻¹ каталітична активність за остаточним вмістом СО відповідає технічним умовам.

У процесі парової конверсії СО даний спосіб (низькотемпературний початок відновлення, ступеневий характер режиму і недопустимість перегріву каталізатору вище 220...230 °С) дозволив понизити остаточний вміст СО на 0,6 %. Вплив природи і складу відновлювачів на каталітичні властивості каталізатору показано на рис. 8.2.

З наведеного вище аналізу видно, що:

- всі розглянуті каталізатори (НТК-1; НТК-4; КПВС-1; НТК-2Н) забезпечують каталітичну активність у процесі низькотемпературної парової конверсії СО, але мають відносно низьку стабільність і високу насипну вагу (крім каталізатора НТК-2Н);

- промислове застосування знайшов лише каталізатор НТК-4, як найбільш доступний і активний. Він одночасно може бути застосований і в процесі гідрогенізації ефірів жирних кислот;

- найбільш перспективним є каталізатор КПВС-1 (мала щільність і низький гідравлічний опір);

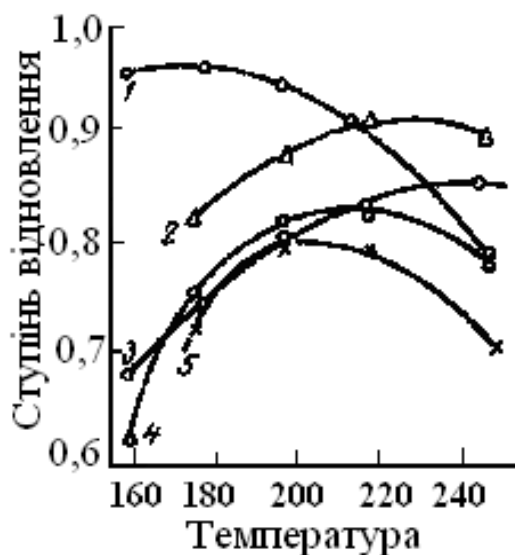


Рис. 8.2. Вплив природи і складу відновлювачів на каталітичні властивості каталізатору: 1 — CO + H₂; 2 — H₂ + N₂; 3 — CO + CO₂; 4 — H₂ + H₂O; 5 — H₂ + H₂O

- промислова схема застосування низькотемпературного каталізатору в одному апараті разом з середньотемпературним каталізатором має практичний інтерес і економічно вигідна в схемах одержання водню в металургійній, скляній та інших галузях промисловості, де водень необхідний в незначній кількості;

- спосіб активації свіжезавантаженого каталізатору НТК з ступеневим характером підвищення температури можна рекомендувати для промислових процесів парової конверсії, а також в інших, де застосовуються мідьмісні каталізатори і процес проводиться при температурі 200...250 °С;

- окислювально-відновлений спосіб реактивації відпрацьованого каталізатору НТК-4 можна рекомендувати для каталізаторів НТК-4 в процесі парової конверсії.

8.5. Каталізатори синтезу аміаку

До промислових каталізаторів синтезу аміаку висуваються високі вимоги. Каталізатор повинен бути активним протягом тривалого часу, стійким до дії каталізаторних отрут — домішок, що надходять у колону синтезу аміаку з азотоводневою сумішшю. Тому в процесі синтезу необхідно використовувати азотоводневу суміш високої чистоти.

Каталізатори синтезу аміаку базуються на застосуванні металевого заліза, промотованого лужними металами, оксидами алюмінію й магнію. Чисте залізо швидко втрачає свою активність, якщо в каталізаторі немає оксидів-промоторів. Активність заліза зменшується при додаванні нікелю, а сплав марганцю з залізом виявляє максимальну активність при вмісті 30...40 % марганцю.

Звичайний промотований залізний каталізатор додатково активується добавкою кобальту. Такий каталізатор отримують випалюванням у кисні залізокобальтових сплавів з наступним введенням промоторів. Каталізатори, що отримані із залізних сплавів із вмістом кобальту 10...17 %, при температурах більше 475 °С активніші промислового залізного каталізатору. Активність залізного каталізатору підвищується при додаванні калію. Роль каталізатору в синтезі аміаку полягає в утворенні на каталітичній поверхні нітридної сполуки, яка потім перетворюється на аміак. Зв'язок азоту з металом досить слабкий, проте, він дає можливість адсорбуватися молекулам аміаку. Зв'язок азоту з металом занадто сильний для таких елементів як літій, кальцій і алюміній, що утворюють з азотом нітриди. У першій серії перехідних металів оптимум між утворенням поверхневого нітриду і десорбцією аміаку з поверхні, отриманий для заліза, що не утворює нітриду безпосередньо з азоту крім випадку дуже високих тисків, але легко утворює їх у реакції з аміаком. Хемосорбція азоту на поверхні заліза вважається стадією, що лімітує швидкість усього процесу синтезу.

Плавлені залізні каталізатори, промотовані Al_2O_3 , K_2O , Ca , Mg , мають високу активність і стійкість при експлуатації.

Дуже високою активністю володіє пористе залізо, отримане відновленням магнітного оксиду заліза Fe_3O_4 при температурі $300...400\text{ }^\circ C$. При цьому утворюється залізо кристалічної (кубічної) структури, властивої Fe_3O_4 , яка не містить атомів кисню. У таких кристалах знаходяться енергетично нерівноважені атоми заліза, які зумовлюють каталітичну активність заліза. При температурах синтезу аміаку відбувається зростання кристалів заліза, унаслідок чого зменшується кількість нерівноважених атомів на поверхні каталізатору, що призводить до зниження його активності. Щоб при тривалій роботі каталізатору перешкодити переходу його активних центрів у неактивний стан, до складу каталізатору вводять активатори (промотори), наприклад, оксид алюмінію, який обволакує кристали заліза, що утворилися, тонкою оксидною плівкою, що ускладнює взаємодію між атомами заліза і тому сповільнює зростання кристалів. За відсутності в каталізаторі Al_2O_3 кристали заліза в процесі синтезу аміаку збільшуються до розмірів 60 нм, і питома поверхня їх скорочується до $0,5\text{ м}^2/\text{г}$. При наявності ж оксиду алюмінію припиняється зростання кристалів по окремих гранях, розміри кристалів зберігаються такими ж, що і при відновленні Fe_3O_4 , тобто 40 нм і менше. Тобто Al_2O_3 перешкоджає спіканню кристалів заліза, унаслідок чого їхня питома поверхня зберігається на рівні $15\text{ м}^2/\text{г}$.

Оксид алюмінію має таку ж кристалічну структуру як і Fe_3O_4 , але оскільки Al_2O_3 не відновлюється до металу, він не приймає участі в зростанні кристалів. Оптимальна кількість Al_2O_3 у сплаві з Fe_3O_4 складає $2...4\%$. Подальше збільшення вмісту Al_2O_3 у сплаві недоцільне, оскільки оксид алюмінію не бере участь у взаємодії H_2 і N_2 (як залізо), але може затримувати на поверхні каталізатору аміак. Тому, крім Al_2O_3 , у залізний каталізатор вводять оксид калію $K_2O \cdot K_2O$ сприяє видаленню з поверхні каталізатору аміаку, що утворився, у газовий об'єм.

Якість і умови застосування вітчизняних і закордонних каталізаторів синтезу аміаку надано в табл. 8.9.

Співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{K}_2\text{O}$ повинно складати 2 у двічі промотованих каталізаторах. У складніших каталізаторах співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{CaO} + \text{K}_2\text{O})$ повинне бути рівним 1.

Введення 0,3 % SiO_2 до складу каталізатору знижує його активність. При одночасному додаванні SiO_2 і CaO або MgO активність каталізатору зростає.

Тричі промотовані каталізатори трохи активніші і зберігають високу активність протягом тривалого часу. Чотири рази промотовані каталізатори стійкіші порівняно з тричі промотованими.

Таблиця 8.9. Якість і умови застосування вітчизняних і закордонних каталізаторів синтезу аміаку

Показники	Каталізатор				
	Вітчизняний		Закордонний		
	СА-1	СА-2	КМ	A110-1	S6-10
Найменування відновленої форми	СА-1В	СА-2В	KMR	A101-1H	S6-10 _{ред}
Промотори	Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2	Al_2O_3 , K_2O , MgO , V_2O_5	Al_2O_3 , K_2O , CaO	Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2	Al_2O_5 , K_2O , CaO , MgO
Форма	Гранули, зерна	Зерна	Гранули	Гранули	Зерна
Розміри, мм	1–10	3–15	1,5–23	1,5–9,4	1,5–20
Насипна щільність, кг/дм ³	2,0–3,0	2,0–3,0	2,75	2,8–3,0	2,5–2,9
Умови експлуатації:					
Температура, °С	360–500	475–600	360–550	330–530	350–520
Тиск, МПа,	до 60	до 60		20–50	—
Об'ємна швидкість, год. ⁻¹	20000– 40000	20000– 40000			7000– 40000
Термін експлуатації, років	3–4		< 10	10–12	10–15
Виробник	Україна		H.Topsoe	Ammonia Casale	BASF

Каталізатор СА-1В не вимагає тривалого відновлення в колонах синтезу, у результаті чого при його перевантаженнях тривалість непродуктивної роботи агрегату скорочується в порівнянні з каталізатором СА-1 на 5...8 днів.

Застосування попередньо відновленого каталізатору практично виключає можливість його дезактивації при пуску колони після перевантаження. Подрібнений відновлений каталізатор має термін служби 3...5 років.

Склад каталізатору СА-1 наведено в табл. 8.10.

Таблиця 8.10. Склад каталізатору СА-1

Компоненти	Доля, % мас.	Компоненти	Доля, % мас.
FeO	29—36	SO ₃	0,015
Al ₂ O ₃	3—4	P ₂ O ₅	0,02
CaO	2—3	CuO	0,1
MgO	до 0,7	NiO	0,05
SiO ₂	до 0,7	Fe ₂ O ₃	Решта

Транспортують каталізатор у металевих барабанах місткістю 20...50 дм³ або металевих флягах.

Каталізатор СА-2 особливо ефективний у гарячій зоні колон синтезу аміаку при постійному завантаженні каталізаторів різного хімічного складу. Термін служби — 4 роки. Технічна характеристика каталізатора наведена нижче.

Основний компонент — магнетит, промотований Al₂O₃, K₂O, CaO, MgO, V₂O₅.

Насипна щільність, кг/дм³ :

окисненого 2,7...3;
 відновленого 1,9...2,4;
 питома поверхня, м²/г 10...15;
 пористість, % 30;
 механічна міцність на стирання, %, не менш 90.

Вміст аміаку на виході з колони синтезу при тиску 30 МПа та об'ємній швидкості 30 000 год⁻¹ складає, % об.: при: 400 °С — 15,5; 450 °С — 20,5; 480 °С — 20,0; 500 °С — 19,5; 550 °С — 15,0. Термостабільність каталізатору — це температура перегріву протягом 24 год, при якій активність залишається незмінною, і дорівнює 602 °С.

Вітчизняні і закордонні каталізатори близькі за каталітичною активністю.

Відновлення каталізатору синтезу аміаку.

Каталізаторну масу завантажують у колони синтезу і відновлюють азотоводневою сумішшю. Для відновлення каталізатору потрібно 5...7 діб. Також проводять відновлення каталізатору синтезу безпосередньо в цехах приготування каталізаторів. Такий процес проводиться під тиском 1,0...1,5 МПа при об'ємній швидкості 2000...3000 год⁻¹. При цьому протягом 12 год підтримується температура 380 °С, наступні 12 год — 400 °С, потім 24 год — 430 °С, далі 12 год — 450 °С і, нарешті, 24 год. — 500 °С. Після цього каталізатор при 200 °С пасивують у струмені азоту. Для остаточного усунення пірофорності його піддають поверхневому окислюванню газом, що містить 0,2 % кисню.

Оксид заліза можна відновити до металу воднем або синтезгазом при температурі вище 350 °С. Відновлений каталізатор складається з кристалітів α -заліза. Якщо промотори тонко дисперговані в об'ємі каталізатору, то в ході відновлення зовнішній об'єм часток каталізатору не змінюється. Таким чином, видалення кисню в реакції відновлення створює високопористу структуру, яку у значній мірі визначає структура оксидного каталізатору. Частки відновленого каталізатору мають густину від 2,7 до 3,7 г/см³. Оскільки густина чистого заліза складає 7,86 г/см³, більш 50 % об'єму частки каталізатору займають пори.

Площа питомої поверхні каталізатору зростає приблизно в 20 разів при додаванні Al₂O₃, за присутності K₂O вона не збільшується. Площа питомої поверхні досягає граничного значення

при вмісті $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2,5\%$ і далі вже не змінюється. При вмісті $\text{Al}_2\text{O}_3 > 2,5\%$ його надлишок знаходиться поза кристалом заліза.

При відновленні плавленого промотованого залізного катализатора відбуваються зміни в його фізичної структурі. Загальна площа поверхні росте лінійно зі збільшенням ступеня відновлення до 90 % і досягає максимальної величини для катализатора, відновленого на 99 %. Зростання загальної площі поверхні супроводжується лінійним збільшенням об'єму пор. Так, середній діаметр пор, розрахований як $d = 4 (\text{об'єм пор})/(\text{площа поверхні})$, практично не залежить від ступеня відновлення катализатора (при 20...90 % відновлення) і складає ≈ 34 нм. Діаметр пор зростає до 37,1 нм в міру наближення ступеня відновлення до 100 %. Такий же діаметр пор має і двічі промотоване залізо. Подібна залежність площі поверхні від ступеня відновлення (максимальна площа поверхні досягається при 96 % відновлення) отримана і для залізного катализатора, що містить Al_2O_3 , CaO , SiO_2 і K_2O .

Для катализаторів $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ зі збільшенням вмісту Al_2O_3 спостерігається збільшення площі поверхні, однак, частка, що приходить на вільну площу поверхні заліза, при цьому зменшується. Загальна площа поверхні заліза повинна мати максимальне значення, а вихід NH_3 корелювати зі зміною площі вільної поверхні заліза. Звідси був зроблений висновок, що каталітична активність катализаторів $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ залежить винятково від вільної поверхні заліза і прибавка $\text{Al}_2\text{O}_3 > 3\%$ вже неефективна.

Активність катализатора $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ помітно зростає при додаванні K_2O , досягає максимального значення, яке залежить від температури. У той же час, при додаванні K_2O зменшується як загальна площа поверхні, так і частка в ній вільного заліза. Середній діаметр пор збільшується з 24,8 нм для $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ без K_2O , до 48,4 нм для катализатора, збагаченого K_2O .

Звичайні залізні катализатори промотовані Al_2O_3 і K_2O . Промислові катализатори часто містять MgO , CaO і SiO_2 . Роль як Al_2O_3 , так і MgO складається в збільшенні поверхні заліза шля-

хом як інгібування росту кристалів заліза, так і укрупнення часток каталізатору. Для досягнення такого структурного ефекту необхідно при приготуванні каталізатору ретельно змішувати Al_2O_3 з магнетитом.

Каталітична активність у ряді каталізаторів $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ пропорційна площі вільної поверхні заліза, хоча для каталізаторів, що містять K_2O , ця закономірність не завжди виконується. Питома активність, віднесена до площі поверхні заліза, не завжди постійна. Цей ефект викликають промотори.

Більшість робіт з пасивації каталізаторів синтезу аміаку пов'язана з пошуком технічних рішень, що забезпечують проведення процесу окиснювання пірофорного заліза в стислий термін в м'яких умовах. Останнє обумовлене необхідністю повторного застосування відпрацьованого каталізатору після його переплавлення у виробництві свіжого, а при аварійних ситуаціях — необхідністю його подальшого використання після відновлення. В обох випадках основна вимога при пасивації висуваються до величини ступеня окиснювання активного компоненту ($\alpha\text{-Fe}$), а також до фазового складу і структури пасиваційного шару.

Особливістю процесу пасивації каталізатору азотоводновою сумішшю при існуючій технології є висока швидкість окиснювання заліза на початку пасивації, яка супроводжується значним тепловим ефектом, який призводить до різких змін температури як в окремих зонах каталізаторного шару, так і по всьому шару в цілому. Процес стає практично некерованим, а зняття перегріву вимагає значних витрат холодоагенту, як правило — чистого азоту. Зі збільшенням температури швидкість термічної реакції окиснювання і зростання товщини оксидного шару збільшуються.

Разом з суто технічними труднощами регулювання температури в реакційній зоні варто враховувати особливості формування оксидного шару в залежності від температурного процесу і природи окислювача. Стабільному стану пірофорного компоненту при кожному значенні температури відповідають визначена глибина окиснювання, фазовий склад і структура оксидного шару.

Пошук ефективних способів пасивації каталізаторів синтезу аміаку здійснюється в наступних напрямках:

- заміна кисню іншими газоподібними окиснювачами (CO_2 , CO , водяною парою) на початкових стадіях пасивації з метою зниження екзотермічного ефекту окиснювання активного компоненту;

- поєднання стадій охолодження і пасивації для скорочення тривалості стабілізації пірофорного активного компоненту;

- зниження температури аж до негативних значень з метою зменшення ступеня окиснювання заліза і ін.

Важче реалізованими представляються умови, що забезпечують протікання процесу в стислий термін і в заданому температурному інтервалі. При цьому вивантажений каталізатор у контакті з повітрям може виявляти вторинну пірофорність, що значно ускладнює його зберігання.

Заливання колони синтезу водою перед вивантаженням каталізатору є менш контрольованим і більш небезпечним процесом у порівнянні зі способом пасивації із застосуванням АВС як з погляду формування оксидного шару, так і внаслідок виділення значної кількості водню.

При використанні запасивованного каталізатору синтезу аміаку як сировини для одержання свіжого каталізатору, вміст металевого заліза в ньому має складати не менше 65 %. Існуюча технологія пасивації дозволяє забезпечити ступінь окиснювання заліза на рівні 30 %.

Глибина окиснювання активного компоненту може змінюватися при перегрівках каталізатору під час його пасивації за рахунок додаткового окиснювання заліза при контакті з повітрям, унаслідок незавершеності стабілізації пірофорного компоненту в реакційному апараті й у результаті цього — нестійкості захисного пасиваційного шару.

Застосування малих концентрацій кисню або окислювача зі зниженою реактивністю у відношенні заліза (CO_2 , водяна пара),

а також зниження температури пасивації вимагає збільшення часу пасивації.

Відповідно до повітряної і пароповітряної технологій, розробленими і впровадженими в промисловості, пасивацію каталізатору синтезу аміаку проводять протягом 4...5 діб. Пароповітряний спосіб, застосовуваний в агрегатах, у загальному випадку включає стадію охолодження каталізатору з частковим окиснюванням шляхом подачі технологічного азоту в циркуляційний газ з переходом на стадію обробки каталізатору спочатку паром, а потім азотом, що містить кисень. Зазначена операція здійснюється зазвичай у кілька прийомів з поступовою заміною циркуляційного газу повітрям.

Відомий спосіб обробки каталізатору синтезу аміаку при 400...530 °С циркулюючою АПС спочатку з невеликим вмістом кисню (до 0,1 %), потім, у міру зниження температури, концентрацію кисню збільшують до 1 % при 60...80 °С з поступовим переходом від суміші до повітря при температурі 30 °С. Недоліком цієї схеми є втрати АПС і вибухонебезпечність процесу.

Відома технологія пасивації каталізатору, яка ґрунтується на використанні циркуляційного ступеню компресора синтез-газу для створення великих швидкостей газового потоку через шар каталізатору. Дана технологія реалізована в різних варіантах:

- із зупинкою і без зупинки компресора при скиданні тиску;
- із продувкою колони азотом і охолодженням каталізатору перед пасивацією;
- з використанням азоту і повітря як високого, так і низького тиску з підключенням компресорів природного газу і повітря;
- із застосуванням вогневого підігрівника і ін.

Підготовка колони синтезу аміаку до пасивації включає охолодження, скидання тиску АВС до 0,2...5,0 МПа і продувку каталізатора чистим азотом до залишкового вмісту водню 5...10 % об. Тривалість цього етапу не перевищує 7 годин.

Тривалість пасивації коливається від 33 до 42 годин, що менше, ніж при застосуванні інших способів пасивації. Вміст заліза у вивантаженому з промислової колони каталізаторі відповідає його кількості, розрахованій через поглинання при пасивації кисню, що вказує на довершеність стабілізації пірофорного α -Fe у процесі пасивації і стійкість пасиваційного шару при зберіганні каталізатору.

У разі потреби консервації каталізатору при аварійних ситуаціях на агрегатах і продовженні його експлуатації запропонований спосіб пасивації може бути застосований при температурі 100...120 °С. При цьому поверхневі властивості каталізатору можуть бути відновлені до початкових. Активність запасивованого каталізатору після його відновлення і пуску агрегату синтезу аміаку зменшується незначно.

Каталітичні отрути.

Тимчасове отруєння каталізатору викликається киснем, H_2O , CO , CO_2 . Активність каталізатору відновлюється при роботі на чистому газі. Можливо, що отруєння пов'язане з окиснюванням високоактивного заліза, що має трохи більшу вільну енергію, чим основна частина заліза, і з тим, що поверхню каталізатору можна розглядати складеною із заліза, яке має різні значення вільної енергії й активності.

Якщо отруєння продовжується довго (не дні, а тижні), то проявляється деякий постійний ефект, і активність каталізатору при роботі на чистому газі відновлюється не цілком. Робота при високій температурі збільшує ефект постійного отруєння.

За присутності сполук кисню швидкості як окиснювання, так і відновлення заліза є значними. Повторне окиснювання і відновлення заліза, можливо, відбувається як один безперервний процес, під час якого залізо може спікатися. Швидкість спікання зростає зі збільшенням концентрації води, особливо при підвищених температурах. Збільшення кристалів заліза — незворотний

процес, у результаті якого відбувається постійне зменшення поверхні й активності заліза.

При дії парів води на залізні каталізатори синтезу аміаку майже у всіх випадках поряд з явищем зворотного отруєння спостерігається і незворотне зниження активності каталізаторів. Процес незворотного отруєння складний і в залежності від вмісту промоторів, концентрації отрути, часу, температури і тиску, в більшості випадків, супроводжується одночасним зниженням питомої активності і величини поверхні.

Основними промоторами залізного каталізатору є Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2 , MgO . Дезактивація каталізатору істотно залежить як від природи, так і від вмісту внесеної добавки. Якщо структуроутворюючі промотори Al_2O_3 , MgO , SiO_2 підвищують стійкість контактів до отруєння парами води, то лужні викликають протилежну дію.

Підвищення вмісту лужного промотору прискорює процеси, що призводять до зменшення поверхні. Зниження питомої активності пов'язано, ймовірно, з перерозподілом лужного промотору на поверхні каталізатору.

У процесі отруєння зменшується загальна поверхня, а також лужна і залізні частини поверхні каталізатору. Причому, залізна частина поверхні зменшується в більшій мірі, чим лужна. У свою чергу, від впливу отрути лужна поверхня змінюється в меншій мірі, чим загальна, так що частка лужної поверхні зростає.

Вплив CaO на незворотне отруєння каталізатору парами води аналогічний до впливу K_2O , але виявляється в меншій мірі. Введення оксиду кальцію до складу каталізатору дозволяє поряд з підвищенням питомої активності збільшити його механічну міцність. Ймовірно, збільшення механічної міцності каталізаторів при введенні оксиду кальцію пов'язане з утворенням ряду складних феритів, що сприяють «цементуванню» каталізатору.

За наявності Al_2O_3 стійкість каталізатору до отруєння парами води зростає зі збільшенням вмісту цього промотору. Стій-

кість контактів до незворотного отруєння парами води залежить від вмісту і співвідношення лужних і структуроутворюючих домішок.

При впливі отрути на свіжоприготований каталізатор спостерігається різке зниження активності контакту за порівняно не тривалий час. Після часткової дезактивації каталізатору швидкість зниження активності стає значно меншою. Залежність дезактивації від часу носить експонентний характер також, як і від концентрації отрути. Так, вплив парів води при невеликих концентраціях призводить до незворотного зниження активності каталізатору. З ростом вмісту отрути у газовій суміші дезактивація каталізатору підсилюється, але в значно меншій мірі.

Незворотне отруєння каталізаторів під впливом парів води в більшій мірі спостерігається при відносно низьких температурах синтезу (400...350 °С). Зі збільшенням концентрації і тривалості дії отрути дезактивація каталізатору спостерігається і при вищій температурі синтезу.

На процес дезактивації залізних каталізаторів синтезу аміаку помітний вплив мають температура і тиск, при яких здійснюється процес отруєння. Незворотне отруєння з ростом температури і тиску помітно підсилюється. Посилення дезактивації з підвищенням температури пов'язане, в основному, з рекристалізаційними процесами, що особливо підсилюються при високих температурах. Посилення дезактивації з ростом тиску, ймовірно, пов'язане зі збільшенням рекристалізаційних процесів від збільшення парціального тиску парів води.

Зниження активності залізного каталізатору під дією водяної пари не залежить від об'ємної швидкості газової суміші. Таким чином, дезактивація каталізатору залежить від хімічного складу контакту і реакційної суміші, а також від умов процесу, але не залежить від об'ємної швидкості газової суміші під час отруєння. З підвищенням температури максимальний вихід аміаку на каталізаторах різної активності має місце при різних співвідношен-

нях водню до азоту. Причому, чим більше отруєний каталізатор, тим більший потрібен надлишок азоту стосовно стехіометрії.

Під дією водяної пари не тільки значно знижується швидкість реакції синтезу аміаку, але і досить істотно змінюється сам каталізатор. Зокрема, відбувається значна зміна активної частини його поверхні, що відрізняється великим надлишком вільної енергії. Кожному складу реакційної суміші відповідає визначений стаціонарний склад каталізатору, який залежить від співвідношення швидкостей впливу на каталізатор окремих компонентів реакційної суміші. При проведенні синтезу аміаку з азотоводневої суміші, що містить пари води, відбуваються спільно синтез аміаку з азоту і водню й окислювально-відновні процеси за участю H_2O , H_2 . Протікання цих процесів може викликати незворотна зміна активної поверхні каталізатору.

Домішками, які попадають на каталізатор із сировини, є металоїди — сірка, фосфор, хлор, або метали — мідь, нікель, марганець, хром. Найбільшу негативну дію на активність каталізатору мають сірка і фосфор. Так, 0,03 % сірки (S) знижують активність каталізатору більше ніж на 30 %, при вмісті 0,6 % S він практично цілком втрачає активність.

На відміну від отруєння кисневмісними сполуками отруєння сіркою має незворотний характер у тому розумінні, що сірка, яка захоплена каталізатором (у кількостях, що відповідають неповному отруєнню), не видаляється згодом у газову фазу при обробці каталізатору чистою азотоводневою сумішшю. Отруєння сіркою зумовлене простим покриттям поверхні сіркою. Ступінь дезактивації каталізатору сіркою залежить від хімічного складу каталізатору. Так, Al_2O_3 і K_2O збільшують стійкість каталізатору до сірки. Сірка практично приходить у вигляді сірководню, причому, для повної дезактивації каталізатору досить 0,7 % H_2S від маси каталізатору. Простіші явища відбуваються при отруєнні каталізатору, що промотований Al_2O_3 . Отруєння в цьому випадку носить незворотний характер. При покритті близько 80 % повер-

хні каталізатора сіркою синтез NH_3 припиняється. Каталізатор, промотований ще і K_2O , менше піддається отруєнню сіркою внаслідок хімічної взаємодії K_2O й H_2S . Цим пояснюється здатність вказаних каталізаторів після отруєння підвищувати активність при роботі на чистій азотоводневій суміші. Введення в каталізатор K_2O в кілька разів підвищує стійкість каталізатору за рахунок зв'язування сірководню з калієм. Отруйна дія фосфору трохи слабкіша, ніж сірки.

З металів найбільший дезактивуючий вплив має мідь.

Навіть за присутності отрути відбувається деяка повільна рекристалізація поверхні заліза — процес, що протікає швидше при високих температурах. Узагалі, температура $540\text{ }^\circ\text{C}$ повинна розглядатися як верхня межа для каталізатору.

При експлуатації каталізаторів синтезу аміаку необхідно звертати увагу на присутність вищих вуглеводнів у синтез-газі. Присутність вищих вуглеводнів у синтез-газі може бути зумовлена наявністю в компресорі маслосистем: системи змащення та системи ущільнення оливою від прориву робочого середовища в довкілля.

На рис. 8.3 представлена залежність активності каталізатору від концентрації отрути (H_2O) у газі при $P = 30\text{ МПа}$ й об'ємній швидкості 15000 год^{-1} в інтервалі температур $400\dots 500\text{ }^\circ\text{C}$. Вплив домішок оксиду вуглецю (II) аналогічний дії водяних парів.

Тонке очищення азотоводневої суміші від кисневмісних отрут проводять шляхом промивання газу зрідженим азотом або каталітичним способом — передкаталізом. У колоні передкаталізу O_2 , CO , CO_2 , що знаходяться в азотоводневій суміші, гідруються на поверхні каталізатору з утворенням H_2O і CH_4 . Після тонкого очищення свіжа азотоводнева суміш містить $40\text{ см}^3\text{ CO}$ на 1 м^3 газу. Реакції гідрування протікають при підвищеному тискові і температурі $200\dots 250\text{ }^\circ\text{C}$ за присутності хромонікелевого каталізатору або при $400\text{ }^\circ\text{C}$ на відпрацьованому (після синтезу аміаку) залізному каталізаторі. У ході подальшого охолодження газу біль-

ша частина водяної пари, що утворилася в колоні передкаталізу, конденсується у водяному холодильнику.

Метан, що утворився в процесі передкаталізу, накопичується в газі, що циркулює в системі синтезу аміаку. Метан не є отрутою для каталізатору синтезу аміаку, однак при наявності його в газі знижується парціальний тиск реагуючих речовин (H_2 і N_2) і, отже, зменшується продуктивність системи. Тому каталітичний спосіб очищення застосовується лише для видалення незначних кількостей оксиду вуглецю (II) і кисню, що наявні в азотоводневій суміші. Тонке очищення азотоводневої суміші від оксидів вуглецю, кисню і водяної пари можна вести як автотермічний процес (так званий продукуючий каталіз). При цьому одночасно з гідруванням кисневмісних домішок протікає реакція синтезу аміаку.

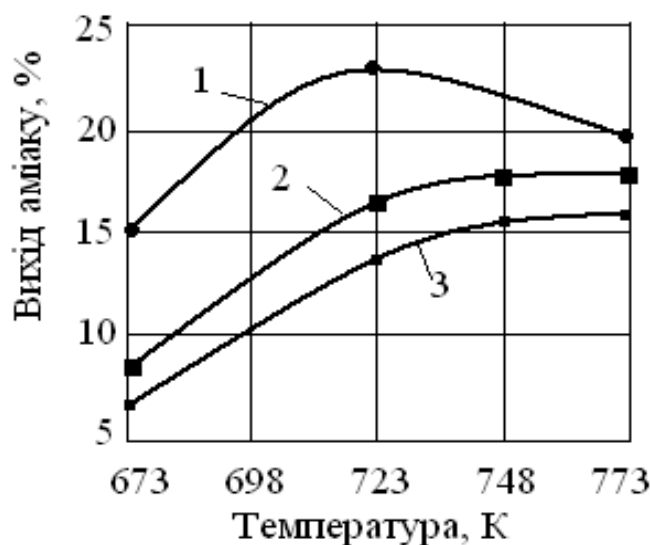


Рис. 8.3. Вплив водяної пари (отрути) на вихід аміаку: 1 — чистий газ; 2 — газ, що містить 0,01 % H_2O ; 3 — газ, що містить 0,05 % H_2O

Незворотними отрутами є сірка, миш'як, фосфор. Вони, ймовірно, утворюють стійкіші сполуки, чим кисень, тому відновлення каталітичної активності після отруєння відбувається дуже повільно, якщо взагалі відбувається.

8.6. Застосування нових каталізаторів

Застосування нових каталізаторів у виробництві аміаку дозволяє поліпшувати його економічні показники. Встановлено, що приблизно від 40 до 60 % економії енергії приходить на долю каталітичних стадій.

Деякими західними фірмами, зокрема «Kellogg», розроблений каталізатор синтезу аміаку на основі рутенію з вуглецевим носієм. Каталізатор дозволяє вести процес під тиском 6,0...9,5 МПа і при температурі близько 350 °С. Подібний же каталізатор розроблений і фірмою «Haldor Topsoe» [30].

Відомий новий каталізатор типу MB-5, у якому вдало поєдналися підвищена активність, термостійкість, міцність і відновлюваність. Він відрізняється хімічним складом (введені добавки сполук молібдену і вольфраму), а також методом приготування (деякі промотори вносять при різному ступені окиснювання заліза в розплавлену масу з наступним швидким охолодженням). В окисненому стані утворюється метастабільна система, яка складається зі складних оксидів, що забезпечує при їхньому спільному відновленні одержання твердих розчинів заліза з молібденом і вольфрамом.

При вивченні каталітичної системи типу MB-5, насамперед, варто взяти до уваги утворення твердих розчинів заліза з молібденом і вольфрамом. Усі три метали кристалізуються в однаковій структурній формі, але з різними параметрами елементарної комірки: 0,286 нм для Fe; 0,314 нм для Mo і 0,316 нм для W. При утворенні твердих розчинів відбувається деформація кристалічних решіток α -Fe. Наприклад, при розчиненні 6,35 % мас. Mo в α -Fe параметр решітки зростає до 0,287 нм, що призводить до підвищення активності заліза як каталізатору синтезу аміаку. Рекристалізаційні процеси на поверхні заліза починаються при температурі 270 °С, однак, синтез аміаку в промисловості проводять при

350...530 °C та всебічному стисненні високим тиском газів, що ще в більшій мірі сприяє розвитку рекристалізаційних процесів, а, отже, і зменшенню надлишку вільної енергії залізного каталізатору.

Оскільки температура плавлення молібдену складає 2600 °C, а вольфраму 3400 °C, то при утворенні твердих розчинів кристалічна структура α -Fe деформується й зміцнюється. Зміцнення металів за рахунок такого легування, що для залізних каталізаторів синтезу аміаку можна назвати кристалічним промотуванням, супроводжується зміною багатьох властивостей. У таких металів з'являється надлишок вільної енергії і підвищується хімічна активність. Крім підвищення активності і стійкості α -заліза, молібден і вольфрам, самі будучи каталізаторами синтезу аміаку, вносять свій внесок у підвищення активності і стійкості каталізатору типу MB-5.

При каталітичному синтезі аміаку утворення твердих розчинів α -заліза з молібденом і вольфрамом проходить з великими зусиллями. Щоб процес відбувався, до відновлення необхідно створити умови для утворення спільних сполук оксидів. Феромолібдати і феровольфрамати мають тетрагональну кристалічну структуру, на відміну від магнетиту, який має решітки зворотної шпінелі. Остання відносно рухлива і може утворювати тверді розчини зі сполуками, які або не існують у вільному стані, або мають іншу кристалічну структуру. З огляду на це був розроблений спосіб формування метастабільних сполук оксидів за допомогою високотемпературної плавки при ≈ 1800 °C (ближній порядок) і швидкого охолодження (загартування) розплавленої маси шляхом її виливання на лист із водяним охолодженням. Затверділий плав має великий надлишок вільної енергії і, завдяки підвищеній реакційній здатності, легко відновлюється до металевого активного стану з утворенням твердих розчинів α -заліза з молібденом і вольфрамом.

Поєднаному підвищенню активності, термостійкості і відновлюваності гетерофазних каталізаторів синтезу аміаку сприяє ефект дисперсного зміцнення металевих матриць мікрровключен-

нями різних фаз, який у десятки і сотні разів перевищує ефект зміцнення твердими розчинами. Цей ефект підвищує стійкість кристалічних матеріалів, яка зберігається до досить високих температур (аж до $0,9T_{пл}$). У даному випадку ступінь стійкості (міцності) залежить від кількості зміцнюючих дисперсних часток, а також від їхніх розмірів і відстані між ними, так само як і від розмірів самих зерен матриці і кристалічних блоків усередині зерен. У залізних каталізаторах синтезу аміаку до таких дисперснозміцнюючих включень відносяться як структурні промотори, що не містять кислотних центрів, типу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так і їх важковідновлювані тугоплавкі складні оксиди, наприклад, $\text{K}_2\text{O}\cdot 11(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ й інші включення.

8.7. Умови роботи промислових каталізаторів

Каталізатори, що працюють в процесі синтезу аміаку, мають максимальну активність у межах $450\dots 520\text{ }^\circ\text{C}$. При нижчій температурі швидкість реакції значно знижується.

При температурі, що відповідає максимальній активності каталізатору, висока рівноважна концентрація аміаку досягається при тиску 100 МПа і більше. Однак виготовити устаткування на такий тиск дуже складно, воно відрізняється високою вартістю і великою витратою енергії на стиснення азотоводневої суміші до 100 МПа. Наразі вважається економічним тиск процесу, рівний 30 МПа. При наближенні до рівноваги швидкість реакції різко сповільнюється, тому в промислових умовах вміст аміаку досягає не більш 50 % рівноважного. При цьому перебування газу в каталізаторній зоні вимірюється секундами.

Про навантаження на каталізатор можна судити по об'ємній швидкості. Чим вище об'ємна швидкість, тим менше час перебування газу у каталізаторній зоні і нижче концентрація аміаку, що дося-

гається при постійних тиску і температурі. При постійній об'ємній швидкості концентрація аміаку тим вища, чим більше тиск.

З підвищенням об'ємної швидкості концентрація аміаку в газі після каталізатору знижується, але збільшується кількість газу, що проходить через одиницю об'єму каталізатору, і тому зростає продуктивність каталізатору. При зниженні концентрації аміаку в газі ускладнюється виділення його з газу: зростають габарити теплообмінної і сепараційної апаратури, збільшуються витрати води, аміаку, що випаровується, і енергії на циркуляцію газу. При тиску 30 МПа найекономічнішою є об'ємна швидкість 25000...30000 год⁻¹.

Контрольні питання

1. Охарактеризуйте методи інтенсифікації роботи каталізаторів гідрування сірчаних сполук, що існують.
2. Наведіть умови каталітичного риформінгу природного газу.
3. Охарактеризуйте стадії розігрівання, активації і умови експлуатації каталізаторів у процесі каталітичного риформінгу природного газу.
4. Перелічіть особливості експлуатації низькотемпературних каталізаторів у процесі парової конверсії монооксиду вуглецю.
5. Охарактеризуйте результати дослідження впливу природи і стану відновного середовища на каталітичні властивості каталізатора.
6. Назвіть модифікації каталізаторів парової конверсії метану.

9. ЗАСТОСУВАННЯ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛІЗУ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВИКИДНИХ ГАЗІВ ВІД ОКСИДІВ АЗОТУ

9.1. Каталізатори, їх характеристика. Кінетика і механізм реакцій перетворення оксидів азоту

Головними джерелами забруднення повітряного басейну шкідливими викидами є автотранспорт, теплоенергетика і металургійна промисловість. На долю підприємств галузей хімічної промисловості приходить приблизно 6 % загальної кількості промислових викидів.

Вміст оксидів азоту в викидних газах до концентрацій, які відповідають санітарним вимогам, можна понизити, якщо застосувати спеціальні методи очистки, наприклад, сорбційне поглинання чи каталітичне перетворення. Одним із розповсюджених абсорбційних способів є лугове поглинання оксидів азоту. В якості поглиначів використовується розчин соди, вапняне молоко, водна суспензія оксидів магнію. Адсорбційну очистку частіше всього проводять на силікагелях, активованому вугіллі, цеолітах.

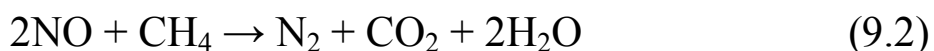
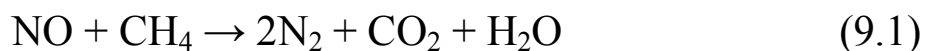
Сорбційні методи мають суттєві недоліки, такі як: неповна очистка, невисока потужність, необхідність регенерації сорбентів, складнощі в автоматизації виробництва.

Найбільш перспективними є каталітичні методи. При підборі відповідних каталізаторів для перетворення оксидів азоту в цінні чи нешкідливі продукти використовують реакції окиснення, розкладання, відновлення. Окиснення оксидів азоту протікає тільки в присутності азоту. В зв'язку з високою ціною останнього, використання цього способу для очистки нітрозних газів виробництва нітратної кислоти поки не знайшло практичного застосування. Реакції каталітичного розкладання оксидів азоту вивчали багато дослідників, але практичного застосування ці реакції не знайшли.

На практиці використовують поки процеси, які ґрунтуються на відновленні оксидів азоту різними відновлювачами — воднем, аміаком, монооксидом вуглецю, вуглеводами та ін. Для каталітичного розкладання застосувались різні контакти: платину, родій, рутеній, паладій, золото в чистому вигляді, а також їх сплави; чисті і змішані оксиди берилію, Ca, Mg, Zn, Al, заліза, міді, хрому, нікелю, стронцію, оксиди рідкоземельних металів. Доки не має каталізатора, застосування якого дозволило б ефективно проводити розкладання оксидів азоту. Більшість вивчених каталізаторів проявляють активність у відновленому вигляді. Кисень, який виділяється при розкладанні оксидів азоту, міцно зв'язується з поверхнею каталізатора, спричиняють різке зниження його активності. Для видалення поверхневого кисню процес необхідно вести при високих температурах або у присутності відновлювачів.

Реакції розкладання монооксиду азоту на благородних металах вивчали на платинових контактах. Винтер вивчав реакцію розкладання на оксидах родію і ірідія. В багатьох роботах було встановлено, що кисень інгібує реакцію розкладання монооксиду азоту. В оглядовій статті Хайтовера і Ван Лейсбурга вказані фактори, що ускладнюють вивчення реакції розкладання NO, без врахування яких можна зробити хибні висновки відносно кінетики процесу. Фразер і Даніельс встановили, що розкладання монооксиду азоту на каталізаторах Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Ge_2O_3 , ZnO_2 , TiO_2 і ZnO протікає по нульовому порядку у відношенні NO.

Відповідно до схеми N_2O розкладається при адсорбції на активному центрі, який володіє однією аніонною вакансією. При розкладанні NO необхідна адсорбція двох його молекул на двох аніонних вакансіях. Ця схема роз'яснює утворення N_2O при розкладанні NO, як проміжної сполуки, шляхом перебудови зв'язків. Розглянемо каталітичне відновлення оксидів азоту, яке застосовується в азотній промисловості. Широко використовують неспецифічне відновлення воднем, CO, метаном:



В якості каталізаторів використовують метали платинової групи (платину, паладій, рутеній). Для підвищення стабільності і зменшення гідравлічного опору каталізатора, останній наносять на спеціальну керамічну основу. Вивчається можливість використання дешевих оксидних каталізаторів на основі ванадію, заліза, хрому, міді, цинку. Каталізатори на основі платинових металів містять 0,1...2 % мас. відповідного металу і забезпечують очистку до залишку оксидів азоту в газі ($5 \cdot 10^{-4}$... $5 \cdot 10^{-2}$ % об.) при об'ємних швидкостях газу $20 \cdot 10^3$... $120 \cdot 10^3$ год.⁻¹ Застосування спеціальної сотоподібної керамічної основи для металу, так як і використання металів платинової групи, нанесених на стрічку із сплаву нікелю і хрому, пов'язане з необхідністю роботи каталізатора при підвищених температурах.

Перевагами цього процесу є: вільний вибір відновлювача; високі об'ємні потужності каталізатора; висока ступінь відновлення оксидів азоту; одержання енергії і пари при утилізації тепла реакції.

Недоліки: необхідність використання відновлювача, який не містить сірки і дуже дорогого палива в кількості, достатньої для відновлення всього кисню.

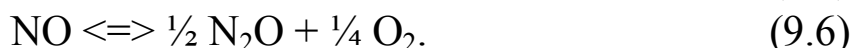
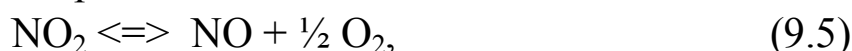
По суті, апарат каталітичного неселективного відновлення являє собою «екзотичну» топку для випалу газу на платиновому чи паладієвому каталізаторі. Тому зараз особлива увага приділяється розробці процесів селективного відновлення оксидів азоту, які мають значні переваги над неселективним відновленням: використання відновлювача в еквівалентному вмісту оксидів азоту кількості; метод ефективний навіть при високих концентраціях кисню; незначне підвищення температури спрощує конструкцію основних вузлів апаратури.

9.2. Термодинаміка реакцій перетворення оксидів азоту

Реакції перетворення оксидів азоту можна записати наступними рівняннями:



Реакції неповного розкладання:



Залежність констант рівноваги реакцій розкладання від температури, розрахованих на основі термодинамічних властивостей індивідуальних речовин, приведена на рис. 9.1.

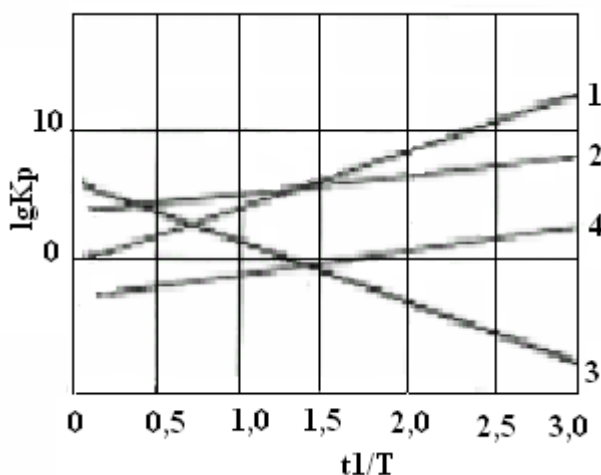
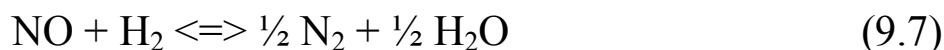


Рис. 9.1. Константи рівноваги реакцій розкладання оксидів азоту: 1—реакція (9.3); 2 — реакція (9.4); 3 — реакція (9.5); 4 — реакція (9.6).

В області температур, при яких проводяться каталітичні процеси, всі реакції, крім (9.5) мають плюсове значення логарифмів констант рівноваги, що свідчить про термодинамічну можливість їх протікання, причому ці реакції практично не обернені в широкому інтервалі температур. На відміну від інших, реакція (9.5) при низьких температурах протікати не може, а при більш високих рівноважні суміші характеризуються високими концентраціями NO_2 .

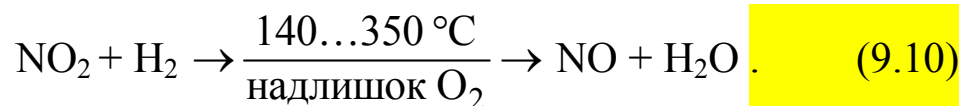
Тепловий ефект і адіабатичний підігрів при перетворенні 1 % оксидів азоту для реакцій (9.3) і (9.4) складають відповідно 91,0 і 34,0 кДж/моль та 30 і 11 °С, тобто підігрів невеликий.

Реакції відновлення оксидів азоту воднем мають вигляд:



Значення $\lg K_p$ при різних температурах для реакції (9.7) $\lg K_{p_1}$ і (9.8) $\lg K_{p_2}$ наведені у табл. 9.1.

Із таблиці видно, що відновлення монооксиду азоту воднем як до монокулярного азоту, так і до аміаку термодинамічно імовірно в відомому для гетерогенного каталізу інтервалі температур. При відновленні двооксиду азоту значення констант рівноваги значно вище. В присутності надлишку кисню водень відновлює NO_2 тільки до NO :



Таблиця 9.1. Значення $\lg K_p$ у залежності від температури для реакції (9.7) і (9.8)

T, K	$\lg K_{p_1}$	$\lg K_{p_2}$
300	51,72	54,86
400	41,18	40,38
500	31,18	31,67
600	24,49	25,87
700	19,69	21,67
800	15,89	18,53
900	13,15	16,09
1000	10,86	14,12

Із цього виходить, що для повного відновлення оксидів азоту в присутності кисню необхідний надлишок водню, але утворення аміаку в цих випадках є великим недоліком.

При відновленні оксидів азоту аміаком протікають реакції:



Значення логарифмів констант рівноваги $\lg K_p$ для зазначених реакцій наведені у табл. 9.2.

Таблиця 9.2. Значення логарифмів констант рівноваги $\lg K_p$ для реакцій (9.11—9.14)

$t, ^\circ\text{C}$	Реакції			
	(9.11)	(9.12)	(9.13)	(9.14)
25	39,8	57,3	63,3	60,3
127	28,8	40,2	47,0	43,6
327	19,0	23,5	31,1	27,3
427	16,2	18,7	26,7	22,7
527	14,1	15,4	23,1	19,3

Із співставлення логарифмів констант рівноваги реакцій при різних температурах видно, що відновлення оксидів азоту до азоту термодинамічно більш імовірно, чим до геміоксида N_2O , при цьому вказані реакції можуть бути розглянуті, як практично необернені.

9.3. Відновлення каталізатора воднем. Кінетичні закономірності та роль параметрів технологічного режиму

Швидкість гомогенного протікання реакцій відновлення оксидів азоту воднем незначна навіть при високих температурах. Для каталітичного відновлення в якості контактів використовуються різні речовини. До першої групи відносяться каталізатори на основі благородних металів: платина, паладій, іридій, рутеній, родій, осмій у вигляді ниток, сіток чи в наносному вигляді.

При гідруванні монооксиду азоту, який знаходиться в коксовому газі, в присутності нанесених на оксид алюмінію благородних металів активність контактів зменшується в наступному ряду: $Ru > Os > Rh > Ir > Pd$.

До другої групи контактів відносяться контакти, які містять: нікель, залізо, кобальт, мідь, хром, молібден, ванадій, цинк, марганець, які знаходяться у вигляді металу чи оксидів.

Значне число робіт вчених посвячено вивченню каталітичних властивостей контактів шпінельного типу (цинк — мідного хромату, хроміту цинку, ненанесеного хроміту міді і ін.). Установлено, що каталітична активність контактів цієї групи визначається легкістю відновлення оксидів. Кінетика і механізм процесу, не зважаючи на значну кількість опублікованих робіт, мало вивчені. Це пояснюється складністю процесів, пов'язаних зі змогою протікання реакцій за різними напрямками і з утворенням різних продуктів.

Н. І. Третьяков і співробітники, які вивчали реакції відновлення NO на платиновій нитці, зробили припущення, що ці реакції мають загальну лімітуючу стадію — взаємодія адсорбованого проміжного сполучення HNO з адсорбованим атомом водню. Утворення HNO доведено іншими дослідниками. Подальше утворення азоту і аміаку проходить за паралельними схемами із дисоціативного адсорбованого азоту. Виведено загальне кінетичне рівняння, яке справедливе для всіх співвідношень P_{NO} / P_{H_2} при різних температурах.

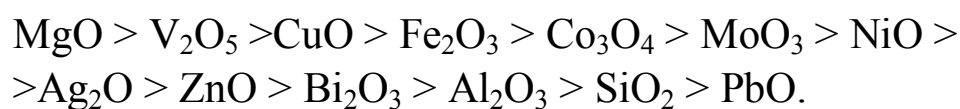
У всіх роботах не відмічено утворення N_2O . В дослідженнях, які проводились в присутності каталізаторів, нанесених на оксид алюмінію оксидів Fe, Cr, Co, Mn, Mo тощо, при відновленні каталізаторів воднем відмічено, що проміжна сполука N_2O утворюється, а аміак — відсутній. На платині, CuO, NiO, нанесених на оксид алюмінію, утворюється, головним чином, аміак. Ві-

дновлення N_2O на NiO при тих же умовах приводить до утворення N_2 .

Знайдено лише одна робота, в якій наводяться результати вивчення кінетики каталітичного відновлення N_2O молекулярним воднем. В якості каталізатора в реакції слугують хроміт міді, промотований барієм, цинк — мідний хроміт, платина, система $Cr_2O_3-Fe_2O_3$. Реакція протікає селективно з утворенням N_2 . В надлишку кисню реакція протікає з утворенням монооксиду азоту. Швидкість реакції залежить від концентрації водню в суміші і гальмується появою діоксиду азоту.

9.4. Відновлення каталізатора аміаком. Дослідження каталітичних властивостей

При відновленні каталізатора аміаком значно пом'якшуються умови утворення зв'язку $N \equiv N$ при взаємодії NH_3 з молекулами оксидів азоту. Для цього процесу застосовували у якості каталізаторів різноманітні метали (благородні), оксиди металів, шпінелі. Високу активність виявила платина. Ряд активності металів наступний:



В роботах, які виконувались в Харківському політехнічному інституті, показано, що із оксидів металів найбільш активним є оксид заліза. Оксид заліза (III), промотований 3 % (мас.) оксиду хрому характеризується гарними високими каталітичними властивостями. Встановлено, що моно- і діоксид азоту реагують з аміаком з однаковою швидкістю, а кисень накладає значну активність на основний процес.

У вітчизняній промисловості розроблений та впроваджений алюмо-ванадієвий каталізатор (АВК-10), на якому процес протікає

при температурі 200...300°C при невеликому надлишку аміаку ($\text{NH}_3:\text{NO}_x = 1,1 \dots 1,15$), при цьому досягнута ступінь очистки газів від оксидів азоту 96,00...98,58 %.

Кінетику і механізм каталітичного відновлення оксидів азоту аміаком вивчали багато авторів, при цьому показано, що швидкість реакції на платині залежить від співвідношення NO/NH_3 і відповідає рівнянню:

$$V_{\text{NO}} = \frac{P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{NO}}}{\left(\alpha P_{\text{NH}_3}^3 + \beta P_{\text{NO}}\right)^2}; \quad (9.15)$$

де

$$\alpha = \frac{C_{\text{NH}_3}}{\sqrt{K}}; \quad \beta = \frac{C_{\text{NO}}}{\sqrt{K}};$$

K — константа швидкості.

При відсутності кисню аміак і монооксид азоту повністю покривають поверхню платини, що забезпечує взаємодію адсорбованих молекул. У присутності кисню швидкість реакції уповільнюється за рахунок конкуренції за поверхню каталізатора.

При вивченні кінетичних закономірностей відновлення монооксиду азоту аміаком на нанесеному V_2O_5 виведене рівняння швидкості:

$$V = 13,68 \exp(-9300/RT) \cdot P_{\text{NO}}^{0,2} \cdot P_{\text{NH}_3}^{0,12} \quad (9.16)$$

при умовах: $t = 185 \dots 370$ °C; відсутності O_2 ; концентрації NH_3 і NO відповідно 355...2500 і 485...1720 %.

Вивчення кінетики адсорбції на пентаксиді ванадію показало, що адсорбція підпорядковується рівнянню Єловича:

$$V = \frac{dg}{d\tau} = \alpha \cdot P^n \cdot t^{-(\beta \cdot g)} \quad (9.17)$$

де g — кількість адсорбційних молекул; P — тиск; τ — час; α , β — константи; V — швидкість адсорбції.

Процес селективної очистки дуже простий з точки зору апаратурного оформлення. Він впроваджений в виробництвах нітратної кислоти, де процес абсорбції проходить при надлишковому тиску (0,35 МПа). Цей спосіб знайшов застосування для очистки від оксидів азоту димових газів. Під назвою «Паранокс» цей процес здійснений в промисловості Японії [31, 32].

9.5. Типи реакторів та їх удосконалення

У пошуках конструктивного рішення були досліджені реактори каталітичної очистки газів від оксидів азоту полочного, радіального і батарейного (який поєднує в одному корпусі декілька паралельно працюючих радіальних реакторів) типів. Крім того, вивчались варіанти з вертикальним і горизонтальним розташуванням реактора, а також варіанти конструкції, яка складається із двох вертикально об'єднаних корпусів, в яких нижній може опускатися на рейкову колію і відключатися в бік для перевантаження [1–3].

Порівняння показало, що реактори батарейного типу, полочний реактор горизонтального типу і двохкорпусний реактор більш складні, ніж реактори вертикальні полочного і радіального типу.

Розглядалися наступні варіанти конструкції реактора полочного типу: з однією і двома колосниковими решітками, порожнистий з охолодженням, перекидні. Аналізувались також реактори радіального типу з корзиною, дном якої служить опірна газонепроникна плита. Газ поступає в середину корзини, а потім проходить в радіальному напрямку через кільцевий простір, який заповнений каталізатором.

Для завантаження реактора полочного типу потрібна менша кількість каталізатору, але завантаження і розвантаження каталізатора більш просто вирішується в реакторі радіального типу.

Потужність реактора полочного типу при максимальному значенні лінійної швидкості газового потоку обмежена діаметром апарату. В апараті полочного типу має місце нерівномірний розподіл швидкості газового потоку за перерізом при неоднаковій висоті засипаного шару.

Зовнішній корпус реактора полочного типу, який працює під тиском, виконаний з біметалу (вуглецева сталь — сталь 12Х18Н10Т), а внутрішній — з жароміцної сталі марки Х23Н18. У верхній частині реактора є люки для засипання і вивантаження. Під кожним шаром каталізатора, знаходяться кишені для розміщення термопар.

На верхню полку реактору завантажують каталізатор АПК-2, на нижню — таблетований оксид алюмінію. Полки являють собою колосникові решітки, що покладені на балки.

Діаметр полки — 3,44 м. Робочий тиск в реакторі — 0,65 МПа.

Температура газу на вході +400 °С, на виході +750 °С.

Габарити: $h = 7000$ мм; $D = 3800$ мм; об'єм = 76 м³.

Експлуатаційна характеристика реактора полочного типу:

Завантаження каталізатора, м³

АПК-2 4—2,5;

Al₂O₃ (акт.) 2,5;

Витрати каталізатору, г/т

АПК-2 0,04;

Al₂O₃ (акт.) 0,012;

Питомий пробіг каталізатору, років 3—5;

Витрати природного газу на агрегат, м³/т HNO₃ 120.

У випадку застосування реактора радіального типу зменшується час, що необхідний для перевантаження каталізатора, і покращуються санітарно-гігієнічні умови при проведенні цієї операції. До недоліків відносяться: труднощі, пов'язані з необхідністю ущільнювати фланцеве з'єднання більшого діаметру; інтенсивне стирання каталізатора всередині корзини.

Контрольні питання

1. Які речовини можна застосовувати в якості контактів для каталітичного відновлення оксидів азоту?
2. Поясніть сутність механізму і кінетики каталітичного відновлення оксидів азоту аміаком.
3. Які типи реакторів можна застосовувати для каталітичного відновлення оксидів азоту?
4. Що є основою каталізаторів відновлення оксидів азоту?
5. Охарактеризуйте каталізатор АПК-2.
6. Як змінюється каталітична активність в ряду: $Ru > Os > Rh > Ir > Pd$.
7. Які типи реакторів каталітичної очистки газів існують?
8. Охарактеризуйте полочні реактори каталітичної очистки газів.
9. Як змінюється каталітична активність в ряду: $MgO > V_2O_5 > CuO > Fe_2O_3 > Co_3O_4 > MoO_3 > NiO > Ag_2O > ZnO > Bi_2O_3 > Al_2O_3 > SiO_2 > PbO$?
10. Які каталізатори використовуються для каталітичної очистки газів?
11. Які каталізатори використовуються для каталітичного перетворення оксидів азоту?
12. Як відбувається відновлення каталізатору для каталітичного перетворення оксидів азоту?
13. Які гази застосовуються для відновлення каталізатору для каталітичного перетворення оксидів азоту?
14. Яка роль відводиться технологічним параметрам у процесі відновлення каталізатору для каталітичного перетворення оксидів азоту?

10. АНАЛІЗ СПОСОБІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЇ ЦЕМЕНТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

10.1. Цементні каталізатори конверсії вуглеводних газів

Для припинення виділення вуглеводню при конверсії вищих аліфатичних вуглеводнів з водяною парою і збільшення механічної міцності контактів до складу нікелевих каталізаторів перед їх формуванням вводять достатню кількість гідравлічних цементів. Довгий час цей засіб застосовувався в зарубіжних та вітчизняних розробках каталізаторів. Серед цементів в якості гідравлічного зв'язуючого використовувався портландцемент, гідравлічні цирконійові або магнезіальні алюмінати кальцію (від декількох відсотків до 90, переважно до 40...50 %). Оцінюються також ще біля 30 каталізаторів, в яких оксиди, такі як CaO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , BaO в процесі приготування і формування контактів, вірогідно, утворюють відповідно алюмінати кальцію або барію, або стронцію. Оксид кальцію доволі часто вводять в каталізатори у вигляді карбонату кальцію, який при прожарюванні вихідних компонентів взаємодіє з окисом алюмінію. Алюмінат кальцію утворюється у випадку і американського нікелевого каталізатора. Каталізаторна маса прожарюється при $1600\text{ }^\circ\text{C}$, потім в неї вводять оксиди CaO і Al_2O_3 .

В ході приготування каталізатора для високотемпературних процесів глиноземистий цемент, що містить $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ або $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, змішують з 15...30 % (від маси носія) оксидами двох валентних металів, що утворюють шпінели.

Міцний і стабільний каталізатор широкого призначення для процесів конверсії вуглеводнів складається, в основному, з алюмінату кальцію — 5...90 % (по масі) і нікелю — 20...50 % (по масі). Нікельалюмокальційова система промотується 1...10 % солі барію і 2...8 % органічної кислоти.

Для одержання синтез-газу у виробництвах метанолу або аміаку пропонується нікельалюмокальційовий каталізатор, в якому глиноземистий цемент використовується в якості зв'язуючого. Носій каталізатору — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, до якого додані активатори, отриманий шляхом формування цементної маси у виробі або гранули з наступним спіканням при високих температурах (1000...1600 °С).

Для отримання носія застосовують тільки алюмінатний цемент або в суміші з оксидом алюмінію, портландцементом, а також оксидом кремнію.

Американський каталізатор в якості зв'язуючого містить нанесений оксид нікелю, безводний оксид алюмінію, глину з алюмінатом кальцію. До складу каталізатору входять 10...20 % Ni, 20...35 % Al-Ca, 3...6 % глини. Алюмінат кальцію містить 78...82 % Al_2O_3 , 18...27 % CaO і 0,1...1,5 % інших неорганічних речовин. Концентрація оксиду заліза і Na_2O складає не більше 0,5 %.

Широке застосування в конверсії вуглеводнів знайшли цементовміщуючі контакти, які розроблені спеціалістами англійської фірми Ай-Сі-Ай.

Зроблена серія досліджень каталізаторів конверсії вуглеводнів, на основі яких розроблені високотемпературні носії і каталізатор високотемпературної конверсії метану марки КСН. Активний компонент у згаданому каталізаторі — нікель, промотований оксидом алюмінію. У процесі приготування КСН утворюються фази і частково — алюмінат кальцію ($6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}$).

Одним з найважливіших джерел отримання водню є природний газ. Широке розповсюдження в промисловості отримали розроблені цементовміщуючі каталізатори конверсії метану ДІАП-5 і ДІАП-16. Нікельовий каталізатор ДІАП-5 отримують, змішуючи основний карбонат нікелю, оксид магнію і каолін з розчином азотнокислого нікелю. До суміші оксидів додають алюмінат кальцію, графіт і паровий конденсат і піддають їх гідротермальної обробці (ГТО). Однак, головним чином через великий (до 18 %) вміст оксиду кремнію, який внесено до складу каталізатору з цементом та каоліном, перейшли до розробки інших каталізаторів.

Були випробувані партії екструдованого каталізатора ДІАП-5. Однак він відрізнявся невеликою механічною міцністю, і його було замінено на більш досконалий безкремнієвий каталізатор ДІАП-16, який випускається у відповідності до ТУ 6–03–352–79.

Виробляється каталізатор ДІАП-16 у вигляді циліндричних кілець. Вміст нікелю в каталізаторі складає $26,5 \pm 1,5$ % (по масі). Середня міцність при роздавлюванні на торець кільця — 60,0 МПа, мінімальна \approx не менш 1,3 МПа. Насипна щільність ДІАП-16 — 0,9...1,2 кг/л. Гарантійний строк служби — 3...4 роки при додержанні вимог до його зберігання і експлуатації у відповідності з ТУ.

В якості гідравлічного в'язучої речовини використовується талюм виробництва Дорогобужского заводу мінеральних добрив, який складається в основному з моно- і діалюміната кальцію (ТУ 6-03-339-78). Талюм вводять у каталізаторну шихту в кількості 30...40 %. При експлуатації різних марок каталізатора ДІАП-16 в трубчастих конверторах крупнотонажних агрегатів поряд з позитивними якостями виявлені недоліки, пов'язані як з порушенням режиму експлуатації, так і з технологією каталізаторів.

При випробуванні активності каталізаторів конверсії вуглеводнів встановлено, що оптимальна кількість нікелю, вносимого в якості активного компонента, складає 12...16 %. Подальше підвищення вмісту нікелю до 20 і навіть 50 % на активність каталізатора не впливає. Активність контактів знижується внаслідок зв'язування нікелю в неактивну нікель-алюмінієву сполуку. Таким чином, оптимальний вміст нікелю в ДІАП-16 складає 26 % (по масі) NiO. Однак, через 5000...10000 годин роботи в зв'язаному стані залишається 11,4 % нікелю.

Не вдалося подавити реакційну здатність й іншого компоненту — оксиду магнію, проколеного при 1400 °С. Різними методами було встановлено, що MgO, незважаючи на попередній високотемпературний випал, виявляє гідратаційну активність вже

на перших етапах приготування, що викликає зміну об'єму на 26...28 % і може привести до руйнування каталізатору вже на стадії ГТО.

За даними спеціалістів фірми Ай-Сі-Ай, при використуванні каталізаторів, що вміщують вільний оксид магнію, необхідно уникати контакту з парою при температурах нижче 500 °С. При застосуванні каталізатора механічна міцність звичайно знижується в перший період роботи і тим значніше, чим вище температура процесу. Потім на відповідному рівні міцність стабілізується, що дозволяє з успіхом експлуатувати каталізатори упродовж тривалого часу.

При більшій нікелевої поверхні і високій активності каталізатор (дослідний нікель-алюмохромовий контакт, промотований 10 % оксидом кальцію, і ДІАП-16) в більшій мірі схильний до вуглецюванню метаном. Найбільш низьку питому швидкість вуглецювання серед досліджених каталізаторів виявив контакт марки 46-1 (фірма Ай-Сі-Ай), що вміщує біля 7 % K_2O . Невелике завуглецювання відмічено у каталізаторів, отриманих на основі алюмомагнієвої і алюмокальцієвої шпінелей, промотованих оксидом калію вірогідніше всього, у зв'язку зі збільшенням швидкості взаємодії вуглецю з водяною парою і вуглекислим газом.

Введення з цементами значної кількості оксиду кальцію сприяє прискоренню газифікації вуглецю водяною парою. При значних концентраціях, наприклад, у співвідношенні $CaO:Ni$ від 2,5 до 4, оксид кальцію настільки прискорював газифікацію вуглецю, який виділяється, що практично припиняв його накопичення, зокрема, при конверсії олефінів. Цим пояснюється ефект, викликаний введенням цементів до складу нікелевих каталізаторів. У присутності каталізаторів, які містили оксиди лужноземельних металів — MgO , CaO , SrO , їх суміші один з одним, а також з Al_2O_3 , відкладення коксу в реакції парової конверсії не спостерігалось.

Зразки, отримані співосадженням, які містили 12 % NiO, 4,8...29 % CaO, 9,1...54,6 % γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, досліджувалися індійськими спеціалістами для реакції конверсії вуглеводнів з водяною парою. Активність і питома поверхня контактів підвищуються при збільшенні концентрації CaO і γ -Al₂O₃ до 20 % CaO. При подальшому зростанні концентрації вказаних оксидів активність і питома поверхня каталізаторів знижуються, стійкість же до відкладення вуглецю підвищується.

Магнітні дослідження промотованих кальцієм каталізаторів риформингу нафти в присутності пари показали, що зменшення вуглецевих відкладень на поверхні каталізаторів під впливом кальцію пов'язане з утворенням шару Ni, покриваючого Al₂O₃. Цей шар екранує частину поверхні оксиду алюмінію, активного при крекінзі нафти.

В більшості досліджених каталітичних систем з домішкою цементу звуглежування каталізатору навіть збільшується. Єдиним каталізатором, у якого при додаванні глиноземистого цементу не тільки збільшилася механічна стійкість, але й збільшився опір до навуглецювання, виявився контакт, отриманий змішуванням співосадженого концентрату NiO·MgO з відповідними компонентами носія. Кількість глиноземистого цементу змінювалася від 5...30 %.

Величина активної поверхні нікелю цементних каталізаторів більше, ніж зразків, які не містять цементу, незважаючи навіть на менший вміст нікелю, що пояснюється ступенем відновлення останнього. Механічна міцність зразків при введенні більш 1 % цементу не збільшується. Частково ці розходження можна пояснити різними засобами введення цементів у каталітичні композиції.

Вивченню каталізаторів в реакції конверсії аміаку до та після експлуатації присвячена робота югославських спеціалістів. В якості носіїв в досліджуваних каталізаторах застосовували шпінелі NiAl₂O₄ і алюмінати кальцію 3Ca·5Al₂O₃; 3CaO·3Al₂O₃.

Висновки цих авторів про більш легке відновлення зразків при введенні цементів не узгоджуються з результатами досліджень.

Кокостійкість вивчалася і в інших роботах. При дослідженні каталізатора ДІАП-5 в процесі парової конверсії природного газу було встановлено, що у випадку зниження відношення пари до газу 2,0:1 активність каталізатора ДІАП-5 після одноразового закоксування падає.

Двостадійний каталізатор крекінгу запропонувала фірма БАСФ (Німеччина). Перша стадія процесу здійснюється на каталізаторі, який містить менше 10 % нікелю на алюмокальцієвому носії. В якості останнього використовуються суміші оксиду магнію і глини та 15...30 % алюмінату кальцію $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{O})_2$.

Англійський каталізатор високотемпературних процесів цементували алюмінатами кальцію з двох- та трьохвалентними металами, утворюючими шпінель.

Алюмінати кальцію, стронцію або барію є продуктом твердофазної реакції між оксидом алюмінію і оксидами, які утворюються при приготуванні каталізатора паровою конверсією вуглеводнів при 950...1400 °С.

До складу іншого каталізатора входить 35...55 % нікелю; носій містить MgO та 10...30 % гідравлічного зв'язуючого агенту, який складається з алюмінату кальцію.

Запропоновано високотемпературний каталізатор риформінгу, до складу якого входять оксиди металів групи заліза, що осажені на алюмокальцієвому цементі. Обробка парою збільшує його міцність.

Вивчено дію кислотних, основних окислювальних і відновлювальних центрів на поверхні високотемпературних носіїв каталізаторів конверсії вуглеводнів на базі MgO , CaO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MeO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}$ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{MgO}$. Найбільша концентрація відновлювальних центрів знайдена на основних оксидах магнію та кальцію, однак вона зберігається високою і на поверхні многокомпонентних оксидних систем.

Газові суміші, що складаються з олефінів, отримані на катализаторі, до складу якого входять оксид алюмінію та один із оксидів кальцію або барію у вигляді алюмінатів. На цих катализаторах досягається високий вихід ненасичених вуглеводнів. Контакти стійкі до науглецювання і тому використовуються тривалий час.

Запатентовано спосіб двохступеневої конверсії вуглеводнів для отримання газу, який містить метан, в присутності нікелевого катализатора, нанесеного на алюмінат кальцію. Катализатор, що включає металевий нікель диспергований на цементі, для парової конверсії вуглеводнів з метою отримання синтез-газу або міського газу виготовляють шляхом нагріву суміші солей нікелю з цементом в потоці водню. У способі каталітичної конверсії вуглеводнів з водяною парою застосовують катализатор, який отримують, пропитуючи цемент водним розчином сполуки нікелю і нагріваючи цемент в струмі водню при 500...700 °С. Після формування проводять спікання при 1000...1600 °С (1000...1300 °С). Із цементів застосовуються глиноземистий, суміш глиноземистого цементу з глиноземом, портландцемент а також термостійкий цемент, який містить оксид магнію і двооксид кремнію. За даним способом конверсію можна проводити при малій витраті водяної пари.

Нікелевий катализатор, виготовлений у вигляді кілець Рашига, містить гідралічний цемент. Від 1...10 % загальної кількості використаного нікеля вводиться у катализатор після випалу. Стабільний катализатор, стійкий до завуглеводжування, складається з металевого нікелю або оксидів нікелю і магнію та алюмінатного цементу. При його одержанні суміш оксидів прожарюють при 800...1300 °С, змішують з алюмінатним цементом і прожарюють при 850...950 °С.

При приготуванні нанесеного катализатора для різних хімічних процесів, у тому числі конверсії метану з парою на основі феротитанових металургійних шлаків, компоненти CaO і Al₂O₃, вірогідніше за все, утворюють при прожарюванні (1200...1300 °С) алюмінати кальцію.

Запропоновано нікельтитановий каталізатор на основі технічного оксиду алюмінію (глинозему) з невеликою кількістю сполуки кремнію. Для підвищення міцності до його складу введені 1,5...10 % моноалюмінату кальцію (у перерахунку на CaO або BaO).

Висока механічна міцність і термічна стійкість каталізатора пов'язані з утворенням при прожарюванні (при 1250 °C) алюмініатів металів.

Каталізатор парового риформинга вуглеводнів при температурі 450...500 °C являє собою носій із жаростійких оксидів металів, на який наноситься каталітично активний агент, що складається з оксидів нікелю або рідкоземельних металів (проторів і оксидів барію або стронцію). Насичений носій прожарюють при високих температурах, при яких утворюються алюмінати стронцію або барію. Каталізатор стабільний і не закоксується.

Ефективний до використання алюміната кальція виявився наступний підхід: зв'язуючий елемент змішують одночасно з оксидом нікелю, гідроксидом алюмінію або технічним глиноземом, оксидом магнію і графітом. Цей каталізатор використовується для очистки природного газу від вищих гомологів метану і кисневих сполук.

10.2. Каталізатори процесів конверсії монооксиду вуглецю, синтезу метанолу, переробки сірковмісних газів

Застосування змішування для зв'язування вихідних компонентів з метою утворення активного компоненту або передуючої йому проміжної сполуки важко, бо при використанні цього методу компоненти взаємодіють значно гірше, ніж при осадженні із розчинів, важче добитися рівномірного їх змішування. Разом з тим, враховуючи переваги методу змішування, відсутність стоків, доцільно було б отримувати активний компонент на стадії приго-

тування каталізаторів конверсії оксиду вуглецю, синтезу метанолу та інших спиртів.

Це завдання можна здійснити, застосовуючи метод хімічного змішування алюмінатів кальцію і основних карбонатів міді та цинку в присутності водно-аміачного розчину аміаку, в якому розчиняються вихідні компоненти. Мідьцинкалюмокальційова композиція марки НТК-10, перша модифікація якої була розроблена в 1973 році, може бути застосована в процесах конверсії вуглецю, синтезу метанолу та інших спиртів.

У відповідності з технічними вимогами на дослідно-промислові партії каталізаторів НТК-10 випускається у вигляді таблеток, насипна щільність яких дорівнює 1,3...1,6 кг/л і механічна міцність при роздавлюванні на торець — 300 ± 50 кг/см³. Вміст CuO складає 40 ± 50 %, решта — алюмінат кальцію та оксид цинку. Каталізатор забезпечує залишковий вміст оксиду вуглецю в конвертованому газі не більше 0,5 % (по об'єму) при температурі 200...300 °С, тиску 2,8...3,0 МПа і співвідношенні пара - газ 0,4...0,8.

Для підвищення активності і механічної міцності в процесах синтезу метанолу, конверсії оксиду вуглецю запропоновано контакт марки НТМ, який містить оксиди кальцію або барію, або кальцію, стронцію і барію, а також оксиди лантаноїдів. Склад і спосіб приготування цього каталізатору дозволяють формувати його у вигляді таблеток, кілець, кульок, черв'ячків. Міцність каталізатору НТМ дорівнює 300...400 кг/см³, а при додатковій обробці вона може бути збільшена в 1,5 рази.

Великий вплив на активність і фізико-хімічні характеристики мідьцинкалюмінієвої композиції спричиняє послідовність введення компонентів. Змінюючи послідовність процесів, наприклад змішуючи спочатку основний карбонат міді (ОКМ) з алюмінатами кальцію, а потім лише додаючи основний карбонат цинку (ОКЦ), можна досягти кращого зв'язування міді і значно підвищити активність зразків у реакції низькотемпературної конверсії

оксиду вуглецю. Залежність активності від тиску таблетування при приготуванні каталізатору носить екстремальний характер і досягає максимального значення при 250...350 МПа.

Підвищення температури до 250...280 °С сприятливо відображається на активності НТК-10 при низькотемпературній конверсії оксиду вуглецю і синтезі спиртів.

Механічна міцність цементних каталізаторів дуже висока, а після тривалого зберігання зразків — навіть збільшується. Низька щільність зразків, що виявляється з тих або інших причин на стадії таблетування, може бути, при необхідності, підвищеною для мідних та інших цементних каталізаторів шляхом повітряно-вологої або гідротермальної обробки.

Перевірялася стійкість мідьцементних каталізаторів до потрапляння вологи, а також міцність вивантаженої партії після визначення активності контакту з метою його повторного використання. Повітряно-волога і гідротермальна обробка дозволили відновити міцність каталізатору до 80 % від вихідної. Активність каталізатору зберігалася на тому рівні, котрий був перед вивантаженням. При аналогічній обробці свіжого каталізатору, вивантаженого після відтворення при 240...260 °С, активність не знизилася.

При розташуванні таблеток НТК-10 у холодній і гарячій воді (кип'ятіння протягом 2...3 годин кожен день) протягом більше двох місяців вони практично не зруйнувалися. Після просушування і прожарювання міцність таблеток підвищувалася у порівнянні з вихідною.

Недостатньо вивченою є поведінка алюмінатів кальцію з розвиненою поверхнею і каталізаторів на їх основі в процесах з парами води, наприклад, у парової конверсії оксиду вуглецю. Термодесорбційне дослідження газофазної взаємодії парів води з компонентами і носіями на основі цементів за методом ДТА і рентгенографії показало, що при температурі вище 100 °С воно, на відміну від рідкофазного, не супроводжується зміною фазового складу.

Сполуки сірки і хлору є отрутами для низькотемпературних каталізаторів конверсії оксиду вуглецю. Дослідження тривалого (18...20 годин) впливу великих концентрацій аміаку на активність каталізатору НТК-10 при температурах 140 і 220 °С і атмосферному тиску показало, що каталітична активність в цих умовах, а також при введенні аміаку в газову суміш, яка містить СО, в імпульсному режимі не знизилася.

Глиноземистий цемент складається з 10...50 % (по масі) СаО (або ВаО) і 30...85 % Al_2O_3 . У суміш сполук міді і цинку, вірогідніше за все, для покращання пористої структури вводять карбонат амонію. В 1978 р. створено цементний каталізатор конверсії оксиду вуглецю, в котрий введені сполуки рідкоземельних елементів (РЗЕ). Такий каталізатор містив (3...15 %) оксидів РЗЕ і 30...70 % алюмінатного цементу. Останній змішують із сполуками міді, цинку і РЗЕ, додаючи воду, а потім формують. В якості вихідних компонентів використовували карбонати міді, цинку і лантану.

Високою активністю та іншими властивостями відрізняються подвійні системи на основі міді і алюмінатів кальцію, тобто без сполук цинку або з незначною їх кількістю. Відомо, що оксид цинку є не тільки інертним розріджувачем мідного компоненту, але його роль двояка. З одного боку, він стабілізує мідний компонент, з другого — конкурує під час реакції з алюмінатами кальцію. Крім того, при експлуатації вільна фаза оксиду цинку може використовуватися в якості хемосорбенту сірчаних сполук.

Для збільшення механічної міцності низькотемпературного каталізатора НТК-3, дуже активного, але погано таблетованого, до його складу вводили алюмокальційовий цемент. Каталітична мідьхромалюмінійова композиція, на основі якої готували НТК-3, цікава тим, що є складною частиною відомого промислового контакту НТК-4.

Прожарену каталізаторну масу НТК-3 змішували з різною кількістю моноалюмінату кальцію або з талієм в присутності

конденсату. Показано, що при введенні алюмінату кальцію в якості гідравлічного зв'язуючого до 20 % (по масі), активність каталізатору не знижується, а механічна міцність різко підвищується до 600...1000 кг/см².

Було запропоновано тест для визначення активності мідних каталізаторів в реакції низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю по мінімальній температурі дисоціативної адсорбції води. Показано, що CO₂, конкуруючи з дисоціативно-адсорбованою водою, може знижувати активність мідьалюмокальцієвого каталізатора.

Для ефективного поглинання сірчанних з'єднань вбирачами на основі окиси цинку останні повинні відрізнятися пористою структурою і високою питомою поверхнею. Враховуючи об'єми завантаження апаратів (100...200 тон), необхідність перевезення та інші причини, гранули сорбентів повинні виготовлятися достатньо міцними. Для збільшення міцності можливо формування оксиду цинку зі зв'язуючими добавками.

Сорбент для поглинання H₂S при 300...400 °С, розроблений японськими спеціалістами, представляє собою сферичні гранули з ZnO, виготовлені змішуванням цинкових білил з 10...15 % алюмінатного цементу. Вбирач характеризується великою сорбційною здатністю, причому його ємність зростає з підвищенням питомої поверхні.

Гарні результати були отримані при розподілі оксиду цинку на носії, в першу чергу, на алюмінатах кальцію, оксиді алюмінію і на змішаному носії оксид алюмінію–алюмінат кальцію.

Вбирач марки ЦКА-1 міцністю 300...500 кг/см² був отриманий шляхом взаємодії основного карбонату цинку (ОКЦ) з алюмінатами кальцію. Він може бути зформований у вигляді кульок і черв'ячків. Дослідження сіркоємності ZnAl₂O₄, отриманої розкладенням гідроалюмінату цинку, утвореного при змішуванні ОКЦ і алюмінатів кальцію, з відмивкою ZnO, який виділився, показало, що невпорядкована шпінель у процесі хемосорбції H₂S є малоактивною. Повне зв'язування цинку повинно викликати

зниження хемосорбційних властивостей систем, що вивчалися. При розробці оксидноцинкового вбирача ЦКА-2 були враховані результати проведених досліджень. Для виключення зв'язування оксиду цинку використовували алюмінат кальцію з розвиненою поверхнею. Носієм слугував галюмін.

Зв'язування оксиду цинку при взаємодії ОКЦ з алюмінатами кальцію можна зменшити, якщо замінити аміачну воду, яка використовується в якості реагенту, конденсатом. Отримані зразки характеризувалися високою сіркоємністю, що досягала 28...32 % в залежності від вмісту ZnO.

Є відомості про те, що при введенні до складу сировинної суміші портландцементів ZnO, швидкість схоплення підвищується. У великих кількостях ZnO сповільнює схоплення і знижує міцність цементу. В присутності ZnO уповільнюється гідратація $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Ефект сповільнення пов'язаний з утворенням на негідратованих зернах в'язучого аморфного шару гідроксиду цинку.

Високими показниками характеризується цементний вбирач ЦКА-2, приготований формуванням у вигляді кульок або черв'ячків (80...90 % ZnO на носії — галюміні).

Зниження температури на 70...90 °C спостерігалось при введенні в сорбент оксиду міді.

Мідні каталізатори на цементній основі відрізняються також гарною поглинальною здатністю до H_2S .

Відомі дослідження і по переробці сірчаного газу на цементних каталізаторах. Так, окислення сірчаного газу здійснюється і на каталізаторі, в склад якого для підвищення активності і механічної міцності перед формуванням додають 10...40 % алюмінату кальцію.

Каталізатор окиснення повітрям кухонних газів SO_2 , CO, вуглеводнів, оксидів азоту і інших продуктів, які утворюються в процесі приготування їжі, складається з носія, в який входить 20...98 % суміші алюмінатів кальцію, 1...40 % оксидів металів і шпінельного оксидного матеріалу.

10.3. Каталізатори синтезу і окислення аміаку

Був розроблений каталізатор синтезу аміаку, в який для підвищення активності при 375...475 °С було введено 5...10 % алюмінату кальцію.

Зразки каталізатора, які містили близько 10...15 % алюмінатів кальцію показали непогані результати в процесі синтезу аміаку, а зразки, що містили 20...40 % алюмінату кальцію, — в процесі дисоціації аміаку.

Можна також відмітити утворення алюмінатів кальцію і калію в процесі приготування каталізатора КДА-1А при високотемпературній обробці в печі за температури 1500...1600 °С.

Запатентовано неплатиновий каталізатор окиснення аміаку на основі Co_3O_4 і CaAl_2O_4 , який готують, змішуючи 60...90 % Co_3O_4 і оксиди кальцію і алюмінію у співвідношенні 1:1,3. При прожарюванні суміші утворюється CaAl_2O_4 . При 650 °С, об'ємній швидкості 1600 год⁻¹ і вмісті в газі 10 % NH_3 розроблений каталізатор забезпечує степінь конверсії вище 90 %.

Запропоновані контакти для окиснення аміаку на основі оксиду заліза або оксиду кобальта. Активні компоненти наносяться на шпінельний носій (алюмінат кальцію), який утворюється при прожарюванні Al_2O_3 і CaO при температурі 1700 °С.

Для уловлювання платини до вбирача на основі CaO замість рідкого скла, що знижує уловлювальну здатність маси, додають інші зв'язуючі, а також цементи.

Змішаний каталізатор окиснення аміаку, який містить кобальт, кальцій і алюміній, отримують прожарюванням при температурі 610...750 °С. CaAl_2O_4 , який утворюється, служить носієм, що значно активує оксид кобальту.

Японськими фірмами розроблена серія каталізаторів окиснення CO для очистки технологічних газів, наприклад, водню, вихлопних газів автомашин та інше. До складу промислових контактів введені цементи різних марок.

В якості активного компонента каталізаторів окислення СО частіш за все використовуються сполуки марганцю, платини і палладію. Так, змішуючи до 10 % MnO_2 і 10...80 % (по масі) алюмінату кальцію, отримують каталізатор для виведення СО із вихлопних газів. Отриманий контакт окислює СО при 200 °С, знижуючи його концентрацію з 0,0055 до (0,0005... 0,0008) %.

Гранульований каталізатор окислення вихлопних газів і виведення з них залишків вуглеводнів представляє собою композицію із MnO_2 та силікату кальцію. В якості зв'язуючого в ньому використаний портландцемент.

Каталізатор очистки викидних газів при низьких температурах готується із сполук лужних металів, активованого вугілля, пуцоланового або портландцементу з наступним просочуванням сполук платиною (Pt). Цей каталізатор повністю окислює СО при 20...30 °С.

Відомий каталізатор окиснення СО при низьких температурах в присутності водяної пари, який відрізняється підвищеною стабільністю в процесі експлуатації.

Формований каталізатор на основі MnO_2 виготовляють змішуванням з цементом. Потім пастоподібну масу відливають в форми звичайним способом. При 600 °С і об'ємній швидкості газу до 10000 год⁻¹ досягається повне виведення СО із вихлопних газів.

Виводити СО з повітря при температурі 20...25 °С пропонується із композиції, яка складається з активованого вугілля і алюмінату кальцію. На вказаний носій наносять із водного розчину солі Pd або Pt з наступним відновленням. Каталізатор випускають у вигляді гранул. Сліди СО окиснюються на гранульованому платиновому каталізаторі. В якості носія використовується алюмінат кальцію.

Каталізатор забезпечує 80 %-ву конверсію СО в CO_2 . В каталізаторах окиснення СО цементи використовуються в якості зв'язуючого або для приготування носія.

Цементи широко використовуються для створення каталізаторів середньотемпературної конверсії CO, залізопарового засобу отримання водню, отримання гліцерину, синтезу аліфатичних вуглеводнів бензинової фракції, процесів окиснення вуглеводнів, гідрування великих кількостей CO, ароматизації аліфатичних вуглеводнів, дегідродімеризації толуолу, отримання стіролу, пропілену, метилформіату, радіаційного синтезу оксидів азоту тощо.

Контрольні питання

1. Чим відрізняються каталізатори на цементній основі від інших?
2. Дайте характеристику каталізатору для синтезу аміаку.
3. З яких сполук готується каталізатор очистки відхідних газів при низьких температурах, наприклад при 20 ... 30 °C?
4. Що являє собою глиноземистий цемент?
5. Які види цементів випробували для виготовлення каталізаторів?
6. Як виготовляють каталізатор „нікель на цементі” для парової конверсії вуглеводнів?
7. Які сорбенти застосовують для поглинання H₂S при 300...400 °C?
8. Як використовуються цементи у приготуванні каталізаторів?
9. Що таке поглиначі, для чого вони потрібні?
10. Які речовини використовують у якості носіїв?
11. Яку роль відіграють носії при приготуванні каталізаторів?
12. Для створення яких каталізаторів використовують цементи?
13. Що таке цементи, з чого вони складаються?
14. На якому каталізаторі досягається повне виведення CO із вихлопних газів?

11. ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА КАТАЛІЗАТОРІВ

11.1. Оптимізація виробництва залізохромового каталізатора СТК-1

Каталітична конверсія монооксиду вуглецю з водяною парою за середньотемпературних умов протікає на залізохромових каталізаторах. Ці каталізатори належать до числа найбільш активних і дешевих і, крім того, працюють у найбільш сприятливих, з точки зору термодинаміки, умовах, коли рівновага реакції зсунута вправо [33].

На СДВП «Об'єднання «Азот»» залізохромовий каталізатор виробляють за традиційною схемою, зокрема осадженням карбонату заліза з розчинів сульфату заліза і карбонату амонію. Незважаючи на налагодженість технології одержання залізохромових каталізаторів, періодично виникають незначні збої у технологічному процесі, що призводить до зниження будь-якого показника якості.

На стадії приготування розчину сульфату заліза виявлено, що термін зберігання (як розчину, так і кристалогідрату) впливає на вміст заліза (III), що спричиняє утворення гідроксидів заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ або FeOOH на стадії осадження. Гідроксид заліза (III) — аморфна речовина, яка розкладаючись утворює слабокристалізований оксид заліза Fe_2O_3 з пластинчастою формою кристалів. Такий оксид заліза має щільне «пакування» під час екструзії або таблетування каталізатора, що призводить до збільшення насипної щільності. Осад гідроксиду заліза (III) легко витягує з розчину інші речовини. У нашому випадку — це сульфат-іони. Таким чином, ускладнюється процес відмивання каталізатора від домішок $(\text{SO}_4)^{2-}$.

Експериментально встановлено, що вміст Fe^{+3} до 7 г/дм^3 у розчині сульфату заліза не має істотного впливу на зниження якості каталізатора. Щоденним спостереженням за змінами вмісту Fe^{+3} у розчиннику було встановлено, що припустимий вміст Fe^{+3} досягається через 10 діб.

Також проведено дослідження з визначення можливого терміну зберігання кристалічного сульфату заліза на повітрі. Щоденно протягом місяця перевірявся вміст Fe^{+3} у кристалогідраті. За 12 діб вміст Fe^{+3} збільшився у 2 рази, зокрема, з 0,12 до 0,25 %. У розчині аналогічний перехід Fe^{+2} відбувався вже під час розчинення і продовжував збільшуватись під час зберігання.

У лабораторних умовах встановлено, що в процесі розчинення кристалічного сульфату заліза з вмістом Fe^{+3} — 0,12 %, отриманий розчин ($C = 250 \text{ г/дм}^3$) містив Fe^{+3} — 0,64 %, тоді як його розрахунковий вміст повинен бути 0,03 %. Це пояснюється тим, що окиснення здійснюється киснем, розчиненим у воді. Процес окислення Fe^{+2} у Fe^{+3} у розчині сульфату заліза відбувається значно швидше, ніж у кристалічному вигляді, тому тривале зберігання його у розчиненому вигляді неприпустиме. Розчинення сульфату заліза необхідно здійснювати безпосередньо перед його переробкою.

Під час обстеження стадії осадження було виявлено, що існує залежність між насипною щільністю оксиду заліза і каталізатора та співвідношенням $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ у карбонаті амонію. Технологічні параметри процесу осадження були максимально наближені до промислових. Мінливою змінною величиною було співвідношення $\text{NH}_3:\text{CO}_2$. В одержаних оксидах визначали насипну щільність (табл. 11.1).

Встановлено, що насипна щільність оксиду заліза із Запорізького сульфату заліза нижча, ніж з Маріупольського. На підтвердження цього перевірили насипну щільність промислових зразків.

Таблиця 11.1. Вплив співвідношення NH_3/CO_2 у карбонаті амонію на насипну щільність оксиду заліза

Запорізький сульфат заліза		Маріупольський сульфат заліза	
Співвідношення $\text{NH}_3:\text{CO}_2$	Насипна щільність, Fe_2O_3 , кг/дм ³	Співвідношення $\text{NH}_3:\text{CO}_2$	Насипна щільність Fe_2O_3 , кг/дм ³
0,75	0,72	0,75	0,83
0,78	0,68	0,78	0,81
0,80	0,68	0,83	0,77
0,87	0,70	0,86	0,85
0,88	0,72	0,88	0,86

Проводили відбір проб суспензії карбонату заліза, одержаного в промислових умовах, на різних стадіях приготування. В лабораторних умовах проби суспензії фільтрували, піддавали термообробці, а далі визначали насипну щільність (табл. 11.2).

Таблиця 11.2. Насипна щільність промислових зразків оксиду заліза за стадіями відбору

Стадія відбору проби	Насипна щільність, кг/дм ³	
	Запорізький сульфат заліза	Маріупольський сульфат заліза
Перший ступінь згущення	0,923	1,05
Другий ступінь згущення	1,106	1,22
Первинна фільтрація	0,99	1,42
Репульпація	1,136	1,25
Вторинна фільтрація	1,118	1,38

У лабораторних умовах було вивчено процес формування пористої структури каталізатора на стадії його формування. З метою визначення залежності формування пористої структури залізохромового каталізатора від часу перемішування формувальної маси в лабораторних умовах виготовлено ряд зразків каталізатора, що відрізняються за часом перемішування. У приготовлених зразках визначали загальний обсяг пор і розподіл пор по ефекти-

вних радіусах. Встановлено, що тривалість перемішування на загальний обсяг пор не впливає, а тільки на розмір пор, що підтверджується розподілом пор по ефективних радіусах. Із збільшенням часу перемішування відбувається збільшення пор.

Відомо, що залізохромовий каталізатор має бідисперсну структуру. Обсяг дрібних пор каталізатора рівний обсягу пор оксиду заліза. Обсяг великих пор обумовлюється процесами, що протікають під час приготування каталізатора: вологості пасти, швидкості виділення вологи, часу перемішування формувальної маси, температурного режиму сушіння та прожарювання.

Можна зробити висновок, що саме час перемішування вплинув на формування пористої структури. При цьому встановлено, що час перемішування формувальної маси не має перевищувати двох годин, тому що перевищення веде до збільшення пор з утворенням макропор.

11.2. Просочування кераміки в технології каталізаторів щільникової структури

Просочування інертного носія в технології нанесених каталізаторів є основним технологічним прийомом, та в її традиційному варіанті здійснюється шляхом повного занурення носія довільної геометричної форми (сфера, циліндр, кільця Рашигу, блокова структура тощо) в розчин (або суспензію) з метою накопичення на його поверхні активних інгредієнтів. При цьому процес просочування проходить дуже повільно через гальмування переміщення фронту просочування повітрям, що ущільнюється у порах матеріалу носія, та низької швидкості дифузійних процесів у порах матеріалу носія. Все це значно подовжує час просочування та призводить до втрат значної частини первинного об'єму розчину та до часткового порушення первинної геометричної форми носія. Для часткового усунення цих негативних явищ та керуван-

ня кінцевим складом каталізатора, процес просочування проводять за умови тиску відмінного від атмосферного, а також за рахунок введення у розчин для просочування поверхнево-активних речовин (ПАР).

Сучасні тенденції технології каталізаторів свідчать про необхідність поступового переходу від масивних та зернистих контактів до нанесених каталізаторів на базі носіїв нетрадиційних форм просторової (об'ємної) конфігурації, тобто блокової кераміки щільникової структури. Кераміка такої структури вигідно відрізняється від традиційних керамічних носіїв, що створює необхідні та позитивні умови для докорінного вдосконалення існуючих технологій та поліпшення багатьох технологічних процесів, зокрема, каталітичних.

Блокова кераміка щільникової структури є необхідною умовою для створення ефективної технології каталізаторів нового покоління, які відповідають нагальним потребам різнопланових технологічних процесів та виробництв, зокрема, під час очищення технологічних та викидних газів від небажаних (токсичних) компонентів.

Були проведені дослідження щодо вдосконалення технології нанесених каталізаторів на базі носіїв блокової кераміки щільникової структури та визначення оптимальних параметрів її реалізації. У процесі досліджень було використано блокову кераміку на основі кардіериту (виробник мале підприємство «Сфера»), яка являє собою просторову композицію з системою впорядкованих (паралельних) каналів (щільників) квадратної форми розміром 1,2; 2,0 та 3,5 мм; висота блоків — від 50 до 175 мм. Питома вага блокового носія — 0,41...0,93 г/см³; порізність матеріалу носія (ϵ) — до 54 %; вільний об'єм пор матеріалу носія ($V_{\text{п}}$) — до 0,41 см³/г; внутрішня поверхня пор матеріалу носія (S) 0,72...1,2 м²/г; середній радіус пор близько 35...45 мкм. Відкрита (прохідна) порізність щільникової структури — 55...62 %. Перед просочування (з подальшим сушінням) для очищення його від технологічного пилу.

Процес просочування носія щільникової структури вивчався з використанням таких розчинів: вода, суміш води з етиловим спиртом, ацетоном або гліцерином (модельні розчини), а також реальних сольових розчинів, як правило, нітратів алюмінію, цирконію, міді, цинку, кобальту, заліза, рідкісноземельних елементів та інших. Для зазначених розчинів визначалися: питома густина (γ_p), кінематична в'язкість (ω) та концентрація C_0 (в перерахунку на оксиди відповідних металів). Вивчення просочування здійснювали зануренням у розчин для просочування блокової кераміки на глибину 5...7 % висоти блока з візуальним визначенням швидкості переміщення у часі передньої лінії фронту просочування по висоті кераміки, та відповідних гравіметричних показників блокової кераміки на різних етапах процедури просочування. При цьому варіювали як характеристики блокової кераміки щільникової структури (висота блока H_0 , розмір її щільників d , питома вага блокової кераміки γ_n , тощо), так і показники розчинів, а також — температуру розчину та навколишнього середовища. У деяких випадках процес просочування припиняли на стадії просочування 45...50 % (τ_ξ) просочування висоти (об'єму) носія з подальшим терміновим сушінням або пров'ялюванням. Сушіння носія здійснювали за температури 110...120 °C до повного вилучення вологи, а прожарювання — за температури більш як 750 °C до повного розкладу сухої солі до оксиду металу.

Процес пров'ялювання вивчали безперервним у часі контролем гравіметричних показників блокової кераміки у процесі сушіння її за температури навколишнього середовища (безпосередньо після завершення просочування). Концентрацію оксидів металів на керамічному блоці або у будь-якій його частині (точці) визначали згідно з методикою, яка базується на сталому співвідношенні між твердою (оксид металу) та газовою фазами під час прожарювання сухої солі на поверхні носія. Основні показники пористої структури матеріалу носія (порізність — ε , об'єм пор — V_p , внутрішня поверхня пор S) визначали традиційними методами.

Експериментально встановлено, що глибина занурення керамічного носія щільникової структури у розчин просочування довільного складу в межах 5...10 % висоти блокового носія та площа перерізу первинного носія або його тотожної частини (при ідентичних умовах експерименту) не впливають на комплекс кінцевих показників просочування, при цьому загальна статистична помилка не перевищує 6,3 % абсолютних.

Запропоновано поточний показник (m) «норма розчину», як співвідношення первинного об'єму розчину просочування та блокової кераміки, який досить вірогідно характеризує процес просочування та його кінцеві показники. Встановлено, що за умови значень $m > 0,18...0,22$ процес просочування (змочування) об'єму носія реальним солевим розчином низької концентрації (до 50 г/дм³) здійснюється повністю, та активні компоненти розчину розподіляються по висоті керамічного блока досить рівномірно. Проте, при тотожних умовах просочування, швидкість просочування носія водою значно більша, ніж під час просочування його реальним сольовим розчином або водою з домішкою ПАР (спирт, ацетон, гліцерин). Таку розбіжність обумовлено лише в'язкістю (ν) первинного розчину просочування, яка безумовно більша для реального сольового розчину (за рівних температурних умов) та збільшується пропорційно концентрації реального сольового розчину, що призводить до диференційного (нерівномірного) розподілу активного інгредієнта по висоті блокової кераміки щільникової структури. Підвищення температури знижує в'язкість розчину та сприяє більш рівномірному розподілу оксиду металу по висоті носія. Крім цього, наслідком підвищеної температури є зміна концентрації розчину та втрата частини розчину за рахунок випарювання води. Тому оптимальною температурою просочування треба вважати 18...20 °С.

Проведені дослідження дозволяють прогнозувати наслідки просочування блокової кераміки щільникової структури реальним сольовим розчинам. У процесі просочування швидкість

фронту просочування вертикально вверх незалежно від якості розчину поступово гальмується за рахунок поступової витрати об'єму первинного розчину (при цьому повітря з пор матеріалу носія поступово витискається), що призводить до нерівномірного (диференційного) розподілу активного компонента по висоті блокової кераміки. Тому запропоновано спеціальний показник (коефіцієнт) нерівномірності F , як співвідношення концентрацій оксиду металу верхньої частини блока до нижньої частини, тобто у напрямку просування фронту просочування по висоті блокової кераміки.

Відповідні дані дають змогу зробити важливий висновок, що процес короткострокового просочування має регульований характер. Наслідки такого просочування можливо передбачити, що є суттєвим важелем у новій технології нанесених каталізаторів за методом короткострокового просочування.

Необхідно відзначити, що максимальний об'єм розчину для просочування не повинен значно перевищувати загальний об'єм пористої структури матеріалу носія, тобто $0,15 < m < 0,30$. За умови $m > 0,22$ частина розчину просочування (близько 8...15 %) акумулюється у щільниках нижньої частини блокового носія і може брати участь у подальшому просочуванні носія на стадії пров'ялювання, якщо її примусово не вилучити. Це призводить до просування частини такого розчину у верхні ділянки блокової кераміки.

Відмічається, що із збільшенням концентрації розчину просочування ефект диференційного розподілу активних інгредієнтів нівелюється, тобто, зниження концентрації первинного розчину просочування (що відповідає меншим показникам кінематичної в'язкості) за однаковий час пров'ялювання сприяє досягненню поставленої мети — нерівномірного розподілу активного інгредієнта (оксиду металу) по висоті керамічного блокового носія щільникової структури.

Для збільшення внутрішньої поверхні пор носія на практиці проводять нанесення вторинного носія (підгрунття) із використанням процедури просочування за таких умов, які сприяють рівномірному нанесенню підгрунття, як правило, активного оксиду алюмінію. В цьому випадку спостерігається зміна деяких кінцевих показників просочування, а саме, подовження часу повного просочування блокової кераміки за рахунок збільшення загального об'єму пор матеріалу носія та більш яскраво виявленою диференціацією кількості оксиду по висоті блоку.

Таким чином, можна зробити висновок, що прийом короткострокового просочування керамічного блокового носія щільникової структури в окремому об'ємі має передбачуваний характер. Він дає змогу регулювати склад каталізатора по висоті такого носія, а завдяки позитивним властивостям щільникової структури кераміки є перспективним та може бути використаний у технології нанесених каталізаторів щільникової структури довільного складу.

Експериментально встановлено, що момент припинення первинного просочування та початок додаткового просочування, а також співвідношення об'ємів розчинів просочування та допросочування (комбіноване просочування) значно впливають на сумарний час просочування і якісний кінцевий склад каталізатора. Так, за умови припинення первинного просочування (τ_s), коли $m = 0,15$, на 2, 8 та 14 хвилинах та під час наступного просочування тотожного блока водою, сумарний час просочування складає, відповідно, 10, 23, та 29 хвилин у порівнянні з 36 хвилинами без додаткової операції. Тобто, більш ранній старт додаткового просочування різко скорочує час просочування та сприяє нерівномірному розподілу оксиду металу по висоті кераміки щільникової структури.

Якщо концентрація первинного розчину має значно нижчі значення (наприклад, для розчину нітрату цирконію $C_0 = 68$ г/дм³,

$m = 0,13$), то загальна діаграма процесу просочування має дещо інший вигляд, а саме, під час припинення процесу просочування за 1 та 3 хвилини, час загального просочування складає 10 та 13 хвилин проти 20 хвилин без додаткового просочування.

Таким чином, початкові умови просочування (з урахуванням операції допросочування) мають суттєвий вплив на кінцевий якісний склад каталізатора щільникової структури, а зазначена процедура є важливим важелем у регулюванні якісного складу каталізатора.

За умови використання розчину низької концентрації, коли $\tau_s = 1 \dots 1,5$ хвилин, під час пров'ялювання до 1,5 годин отримані значення фактору нерівномірного розподілу оксиду метала по висоті носія, що дорівнювали більш ніж 2, що реалізується, коли значення частки об'єму допросочування від суми об'ємів двох розчинів було близько 0,5. За відсутності пров'ялювання фактор нерівномірного розподілу оксиду метала по висоті носія складав менше 2. Збільшення концентрації первинного розчину та часу пров'ялювання сприяє більшій диференціації у розподілі оксиду металу по висоті блокового носія. Використання первинного розчину високої концентрації призводить до часткових втрат його об'єму, подовженню загального часу просочування та неповного використання розчину до просочування. Необхідно відмітити, що комбіноване просочування має суттєвий позитивний ефект за умови ступеня первинного просочування кераміки щільникової структури близько 45...50 %.

Таким чином, комбіноване просочування, яке складається з двох послідовних операцій, відкриває широкі можливості щодо цілеспрямованого регулювання складу керамічного блокового каталізатора щільникової структури та може бути прийняте на озброєння у технології нанесених каталізаторів просторової конфігурації [34–36].

11.3. Гідроструменеві технології виробництва каталізаторів

Технічний прогрес хімічної, нафтохімічної, нафтопереробної та інших галузей промисловості нерозривно пов'язаний із застосуванням високоефективних каталізаторів та носіїв. Традиційні технології їх отримання обумовлені високою енергоємністю, тривалістю технологічного циклу, промисловими стоками та викидами у повітря. Каталізатори, отримані традиційними методами, в більшості випадків задовольняють промисловим вимогам. Разом з тим, використовувані в промисловості методи виготовлення мають свої певні недоліки.

Процес виготовлення гранул заданих розмірів носіїв каталізаторів здійснюється за допомогою алмазних дисків та має ряд суттєвих недоліків, а саме: високу вартість ріжучого інструменту, низьку його зносостійкість, високу запиленість процесу та великі витрати початкового матеріалу.

Особливості застосовуваного обладнання та умови проведення процесу можуть здійснювати великий вплив на властивості отримуваних каталізаторів. В останній час активно проводяться роботи з пошуку нових енергозберігаючих методів отримання носіїв заданої геометричної форми та механохімічної активації (МХА) сировинних компонентів.

Дослідження щодо використання для цих цілей високонапірних водяних струменів на сьогоднішній день є одним з перспективних напрямків у технології виготовлення каталізаторів. Водоструменеві технології, що ґрунтуються на використанні енергії високошвидкостних струменів рідини під тиском більш 30 МПа, є поліфункціональними і можуть розв'язати багато проблем. Високонапірні струмені є стандартним різальним інструментом в багатьох галузях промисловості і застосовуються для швидкого та ефективного різання будь-чого. Крім того, високонапірні технології дозволяють суттєво підвищити реакційну здатність одно- та багатокомпонентних сировинних композицій каталізаторів у рідинному середовищі.

11.4. Водоструменеве різання носіїв каталізаторів

Ефективність гетерогенно-каталітичних процесів залежить від геометричної форми та розміру носіїв, які впливають на ступінь використання каталізатора, умови тепло- та масообміну між гранулами каталізатора та потоком, газодинамічних характеристик обтікання носія потоком реагентів. Одним з можливих шляхів забезпечення ефективної роботи каталізаторів є суворе дотримання заданих розмірів макроструктури їх носіїв. На сьогоднішній день використуванні в промисловості методи приготування гранул носіїв мають певні недоліки, пов'язані з економічним аспектом процесу різання та його екологією.

Експериментальне дослідження з виявлення впливу швидкості різання та тиску високонапірної рідини на чистоту поверхні гранул носія каталізатора марки ДІАП-10-01 проводилися на заготовках легковагової цегли марки ШЛ-04. Частинки води, які ударяються об поверхню заготовки, створюють в ній мікрівикколи та мікросцілини, тим самим, створюючи щілини. Глибина прорізуваної щілини крім гідравлічних та режимних параметрів, в значному ступені залежать від фізико-хімічних властивостей досліджувальних об'єктів.

Фактична величина тиску води в напірному трубопроводі (в МПа) визначається за формулою:

$$P_0 = \alpha K, \quad (11.1)$$

де α — величина амплітуди тиску на осцилограмі, мм; K — тарувальний коефіцієнт, МПа/мм.

Величина витрати води Q через гідрорізальну насадку визначається за формулою:

$$Q = 33530 \left(\pi d^2 / 4 \right) \sqrt{P_0}, \quad (11.2)$$

де d — діаметр прохідного отвору гідрорізальної насадки, мм.

Значення теоретичної гідравлічної потужності (Вт) струменя в залежності від діаметру гідрорізальної насадки та тиску визначали за рівнянням:

$$N = 26,33 d^2 P_0^{1,5} \quad (11.3)$$

У ході досліджень тиск високошвидкісної рідини складав 60, 100, 150 МПа, діаметр гідрорізальної насадки дорівнював 0,4 мм, а швидкість різання змінювалася від 1 до 45 мм/с.

Різання носіїв каталізаторів проводилося на глибину 65 мм. Результати експериментів наведені в табл. 11.3.

Аналіз отриманих даних показав, що збільшення тиску високонапірної рідини в усіх випадках веде до різкого зменшення шорсткості поверхні зрізу носія каталізатора. В той же час, збільшення швидкості різання в широкому діапазоні (1...45 мм/с) не призводить до погіршення стану поверхні зрізу.

Дослідження показали, що ширина щілини не залежить ні від тиску високонапірної води, ні від швидкості різання і в усіх дослідах змінювалася від 1,8 до 2,1 мм при відстані від зрізу гідрорізальної насадки до поверхні носія 8 мм.

Таблиця 11.3. Вплив швидкості різання і тиску високошвидкісних струменів води на чистоту поверхні Rz зрізу носія каталізатора ДІАП-10-01

Тиск води, МПа	Швидкість різання, мм/с	Чистота поверхні, Rz_{cp}	Гідравлічна потужність, кВт	Витрати води, см ³ /с
60	10	3000	1,8	30,8
100	1—2,5	2000	4,2	42,1
	5—45	1500	4,2	42,1
150	10—20	60	7,7	51,6
	40	80	7,7	51,6

Таким чином, у результаті експериментальних досліджень процесу гідроструменевого різання заготовок носія каталізаторів марки ДІАП-10-01 були встановлені особливості різання з урахуванням геометричних, гідравлічних та режимних параметрів

інструмента, які дозволили виявити раціональне поєднання останніх та обґрунтувати показники роботи водострумєневого різального інструменту. Водошвидкісні водяні струмені мають низький рівень реактивних навантажень, а відпрацьована рідина може бути утилізованою або повторно використаною.

11.5. Механохімічна активація каталізаторів струменями рідини високого тиску

З літературних джерел відомо, що нікель-мідні каталітичні системи за своїми каталітичними властивостям незначно поступаються платиновим та паладієвим каталізаторам, в той час як вартість останніх в декілька десятків разів більша. Відомі різні способи отримання нікель-мідних каталізаторних твердих розчинів.

Нікель-мідний каталізатор марки НКО-2-3 використовується при очищенні технологічних газів від кисня, оксидів азоту, вуглецю, аміаку. Технологія виготовлення каталізатора ґрунтується на використанні метода „хімічного” змішування початкових компонентів сировини в присутності рідинних реагентів, таких як водний розчин аміаку різної концентрації та паровий конденсат. Процес приготування каталізатора ускладнений викидами в атмосферу аміаку, великими енерговитратами на виробництво одиниці продукції та багатостадійністю процесу.

На прикладі нікель-мідної каталітичної системи розглянуто вплив основних діючих факторів на показники технологічних процесів, які базуються на використанні енергії високонапірних струменів.

Швидкість механохімічного синтезу значно збільшується при застосуванні інтенсивного механічного впливу гідрострумєнів високих параметрів. Дефектні структури, які утворюються при цьому, мають великий запас надлишкової енергії, що збільшує ймовірність хімічної реакції цих структур з рідинним сере-

довищем. У гетерогенну реакцію вступає лише невеликий поверхневий шар частини сировинного компоненту, а взаємодія більш глибоких шарів лімітується дифузією молекул рідини через шар продукту, що утворився.

Взаємодія початкових компонентів сировини каталізатора, що синтезується, з рідинним середовищем включає в себе декілька стадій. Першою з них є стадія переносу реагуючих компонентів до поверхні, на якій проходить механохімічна активація. На другій стадії йде хімічна реакція, а третя стадія полягає у відводі продуктів механохімічної активації від реакційної поверхні. Лімітуючими стадіями є підвід та відвід продуктів реакції, які визначаються швидкістю дифузії. В період механохімічної активації спостерігається не лише зростання величини мікродеформацій, але й збільшення розмірів приповерхневого розупорядкованого шару, в основному, за рахунок зменшення розмірів ядра частин.

Попередником активного стану каталізатора є фаза $x\text{NiO} \cdot y\text{CuO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, яка утворюється при змішуванні початкових компонентів у водноаміачному середовищі. Традиційні методи механохімічної активації бінарної системи гідроксокарбонатів нікелю (ГКН) та міді (ГКМ) призводять до утворення високодефектної аморфної фази, яка при прожарюванні переходить у твердий розчин.

Результати проведених експериментальних досліджень, дозволяють зробити висновок: у зразках виготовлених як водноаміачним способом, так і при впливі струмів води високого тиску, проходить глибока взаємодія між компонентами механічної суміші з утворенням сполук з структурою гідроталькиту, який переходить при прожарюванні в твердий розчин $\text{NiO} \cdot \text{CuO}$. При відновленні твердий розчин $\text{NiO} \cdot \text{CuO}$ переходить в нікель-мідний «сплав», який проявляє каталітичні властивості, близькі за своїм значенням благородним металам (платини, паладію), нанесеним на носій. Дана обставина дозволяє рекомендувати нікельмідьялюмінієві каталізатори, отримані з використанням струменів

рідини високого тиску, в якості альтернативного метода виготовлення механоактивованих каталізаторів у процесі очищення технологічних газів від кисня.

Аналіз результатів механохімічної активації зразків каталізаторних мас та сировини дозволили виявити переваги, наведені нижче.

1. На відміну від механічних способів активації, в процесі обробки гідроструменями здійснюється комплексний вплив подрібнюючих тіл та струменів води високого тиску на кожен частинку каталізаторної маси.

2. Здійснюється ефективно диспергування всіх компонентів системи і механохімічний синтез нових фаз.

3. Процес механохімічної активації суміші водою високого тиску є екологічно чистим. Характеризується відсутністю високочастотних коливань, що характерні для вібраційного способу та випромінювання, і є шкідливими для здоров'я людини. Крім того, в цьому способі приготування каталізаторів відсутні викиди в повітря, характерні для метода «хімічного» змішування, та промислові стоки, які утворюються при реалізації метода осадження [37].

Контрольні питання

1. Назвіть основні причини збільшення насипної щільності залізохромового каталізатору СТК-1.
2. Які процеси покладено в основу короткострокового просочування блокової кераміки у технології нанесених каталізаторів щільникової структури?
3. Які процеси покладено в основу комбінованого просочування блокової кераміки у технології нанесених каталізаторів щільникової структури?
4. В чому полягає гідроструменева технологія виробництва каталізаторів?
5. Яким чином здійснюють механохімічну активацію каталізаторів струменями рідини високого тиску?

12. РЕГЕНЕРАЦІЯ КАТАЛІЗАТОРІВ ТА СОРБЕНТІВ

12.1. Регенерація активного вугілля після адсорбції органічних речовин

Розвиток сучасних ресурсозберігаючих технологій визначає широкий спектр застосування адсорбційних методів вилучення домішок з повітря та водного середовища. Активне вугілля завдяки своїй універсальності займає в ряду адсорбентів одне з провідних міст.

Для вивчення можливостей адсорбційного розділення складних органо-мінеральних стоків хімічних підприємств (на прикладі конденсату сокової пари виробництва капролактаму) було вибрано активне вугілля російських марок: АГ-3 (НПО «Зоря», м. Дзержинськ), АР-В, АГ-ОВ-1 (ВАТ «Сорбент», м. Пермь) та фільтрасорб F-200 («Chemviron Carbon», Бельгія).

Попередня підготовка адсорбентів включала обробку розчином соляної кислоти для видалення іонів заліза, які здатні виступати в якості каталізаторів побічних процесів при адсорбції органічних речовин, та термічну обробку. Було проведено визначення параметрів пористої структури та термічну стійкість вугілля, яке було оброблено розчинами HCl з концентрацією 0,5 моль/дм³ в продовж 4 годин (F-200) та з концентрацією 2 моль/дм³ в продовж 24 годин (АГ-ОВ-1), та вугілля тих же марок, які не пройшли таку обробку. Після контакту з розчином соляної кислоти вуглецеві адсорбенти багаторазово промивали дистильованою водою до негативної реакції на іони хлору.

Обробка вуглецевих адсорбентів розчином соляної кислоти виявила високий вміст в них Fe³⁺, що виділяються з вугілля в розчинах з рН < 3. Застосування нейтральних, слабкокислих та слабколужних розчинів не приводить до вимивання вказаних іонів. Слід зауважити, що одночасно з видаленням Fe³⁺ при об-

робці активного вугілля розчином соляної кислоти відбувається їх адсорбція на поверхні вуглецевих адсорбентів.

Попереднє прогрівання активного вугілля F-200 дещо збільшує загальну питому поверхню та питому поверхню мезопор, але не впливає на інші характеристики поверхні (питома поверхня мікропор, загальний питомий об'єм пор). Обробка активованого вугілля розчином соляної кислоти практично не змінює величину їх питомої поверхні, але призводить до деякого перерозподілу пор за розмірами. Так, для вугілля F-200 після обробки розчином HCl збільшується питома поверхня та питомий об'єм мезопор, тоді як для вугілля АГ-ОВ-1, навпаки, відбувається їх зменшення. Таку поведінку можна пояснити, якщо припустити, що вугілля F-200 уявляє собою систему мікропор. Вплив розчину HCl приводить до збільшення середнього розміру пор ($4V/S$), з 1,98 до 2,13 нм, вочевидь, за рахунок розпаду перемичок та вузьких горлових переходів, тобто перетворення деякої кількості мікропор у мезопори.

Більшість вітчизняного промислового активованого вугілля має іншу будову, таке вугілля характеризується більш широким розміщенням пор за розміром, як, наприклад для вугілля АГ-ОВ-1. Дія розчинів соляної кислоти на це вугілля викликає поглинання частини мезопор макропорами. Наприклад, середній розмір пор до обробки розчином HCl складає 2,45 нм, а після обробки — 2,37 нм. Найбільш дрібні мікропори залишаються недоступними гідратованим іонам водню та хлору, тому їх питомий об'єм залишається без змін.

Було припущено, що попередня термічна обробка адсорбенту могла впливати на його адсорбційну активність по відношенню до капролактаму. Для цього було проведено аналіз вибраного активного вугілля з метою визначення оптимальної температури їх попереднього прогрівання. Для вивчення можливості термічної регенерації адсорбентів після адсорбції органічних сполук (капролактаму) були проаналізовані зразки вугілля F-200 та АГ-ОВ-1.

Адсорбцію проводили з розчину з концентрацією капролактаму 50 г/дм^3 . Випробування вуглецевих адсорбентів проводили на приладі «Derivatograph» (Угорщина) при швидкості нагрівання $2,5 \text{ град/хв}$.

Для вугілля марки АУ при $350 \dots 400 \text{ }^\circ\text{C}$ починається відносна окислювальна деструкція. Найбільш термостійким виявилось вугілля марки АГ-ОВ-1 ($400 \text{ }^\circ\text{C}$), найменш — АГ-3 ($350 \text{ }^\circ\text{C}$). Слід зауважити, що обробка розчином соляної кислоти знижує термічну стійкість вугілля на $10 \dots 20 \text{ }^\circ\text{C}$, в той час, як наявність адсорбованого капролактаму не впливає на початок екзоефекту, який супроводжує процес окиснення вугілля. Вочевидь, спочатку здійснюється окиснення розвиненої поверхні адсорбованим киснем з десорбцією CO_2 та CO , а потім з меншою швидкістю окиснення — коксового залишку.

Високе значення втрат маси для зразка F-200, який було оброблено розчином соляної кислоти, обумовлено великим об'ємом мікропор, які неповністю звільнилися від води при попередньому прогріванні.

За результатами досліджень було вибрано оптимальні умови термічної активації адсорбентів. Активне вугілля було прогріто при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ в сушильній шафі впродовж $4 \dots 5$ годин. Зразки вуглецевих сорбентів, попередньо оброблених розчином HCl , після промивання дистильованою водою піддавали повітряній сушці впродовж однієї доби, а потім прогрівали в сушильній шафі при тих же умовах.

З метою визначення можливості регенерації активного вугілля гарячою водою після адсорбції органічних речовин (капролактаму) було приготовано зразок вугілля АГ-ОВ-1 з адсорбованим капролактамом. Цей зразок багаторазово промивали дистильованою водою при $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Дослідження параметрів його пористої структури показали, що при зменшенні більш чим у два рази загальної питомої поверхні та об'єму мікропор питома поверхня

та об'єм мезопор значно збільшуються. Це свідчить про те, що одночасно з об'ємним заповненням мікропор здійснюється специфічна адсорбція капролактаму на поверхні активованого вугілля. Вочевидь, центри адсорбції сприяють певній орієнтації молекул капролактаму і створюють, тим самим, сприятливі умови для його полімеризації. Отримані результати показали, що ні термічна регенерація, ні регенерація активного вугілля проточною гарячою водою неможлива після адсорбції капролактаму [38].

12.2. Регенерація каталізатора АПК-2 в ультразвуковому полі

Відомо, що каталітичні процеси є домінуючими у хімічній промисловості, оскільки практично немає технології, де не застосовувались би ті чи інші каталітичні системи. Тому на сьогодні одним з актуальних завдань є розробка нових високоактивних каталізаторів, що забезпечують підвищення продуктивності основного технологічного обладнання, а також розробка та впровадження нових технологій виготовлення і регенерації різних каталізаторів.

Алюмопаладієвий каталізатор АПК-2, що використовується у виробництві нітратної кислоти для очищення відхідних нітрозних газів від оксидів азоту, має нормативний термін служби три роки.

Існуюча технологія переробки цього каталізатора передбачає вилучення з відпрацьованої партії паладію з наступною стадією приготування свіжого каталізатора, що в сучасних умовах зростання цін на енергоресурси та матеріали веде до здорожчання технології одержання каталізатора.

Проведено теоретичні та експериментальні дослідження, спрямовані на вивчення можливості подовження терміну експлуатації каталізатора АПК-2 за умови збереження високого ступеня очищення.

У дослідному цеху було виготовлено і введено в дію промисловою ультразвуковою регенераційною установкою, що дає змогу відновлювати працездатність нанесених каталізаторів.

У червні 1998 року вперше проведено регенерацію промислової партії відпрацьованого алюмопаладієвого каталізатора з терміном пробігу більше шести років з реактора високотемпературного каталітичного очищення агрегату цеху слабкої нітратної кислоти. Після ультразвукової обробки каталізатор було завантажено до того ж реактора для промислових випробувань.

Попередньо проведені фізико-хімічні дослідження показали, що в результаті ультразвукової регенерації відпрацьований каталізатор зазнав таких змін:

- незначно зменшився вміст паладію;
- у 20 разів знизився вміст сірки;
- відбулося незначне збільшення кристалів PdO;
- відбувався перерозподіл обсягу пор за ефективними радіусами;
- зменшився обсяг пор радіусом вище ніж 1000 Å і збільшився обсяг пор радіусом 250...500 Å.

Модифікація і розмір кристалів носія, а також розподіл паладію по внутрішніх та зовнішніх радіусах таблетки залишилися без змін.

З моменту пуску агрегату, завантаженого регенерованим каталізатором, вивчався вплив змін технологічних параметрів на якість очищення відхідних газів від оксидів азоту та монооксиду вуглецю. Режим роботи агрегату відповідав регламентним нормам: навантаження по аміаку змінювалося від 4200 до 5700 $\text{nm}^3/\text{год.}$; коефіцієнт надлишку кисню в камері згоряння — від 0,73 до 0,93; вміст оксидів азоту в неочищеному хвостовому газі знаходився в межах 0,08...0,19 %.

Спостереження за роботою агрегату продовжуються і понині. Протягом трьох років експлуатації регенерований каталізатор забезпечує стабільне очищення відхідних газів — середній вміст оксидів азоту складає 160 mg/m^3 (за нормами — не більше 200 mg/m^3).

Промислові випробування показали, що алюмопаладієвий каталізатор АПК-2 після ультразвукової обробки протягом трьох років зберігає свою працездатність, забезпечуючи ефективне очищення відхідних газів від NO_x та CO [39].

12.3. Вилучення нікелю з відпрацьованих алюмонікелевих каталізаторів

Вдосконалення існуючих технологічних процесів і створення маловідходних та безвідходних технологій, що забезпечують максимальне використання сировини, палива, електроенергії, є складною і актуальною проблемою, яка стоїть перед хімічною промисловістю.

Перспективним напрямом вирішення цієї проблеми є розширення сировинної бази промисловості за рахунок залучення у виробництво відпрацьованих алюмонікелевих каталізаторів. У зв'язку з цим проведено теоретичні та експериментальні дослідження з розробки методу утилізації відпрацьованого алюмонікелевого каталізатора ДІАП-18. Встановлено можливість використання цього каталізатора як вторинної каталізаторної сировини для одержання розчину або кристалів $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Існують різноманітні способи вилучення нікелю з відпрацьованих алюмонікелевих каталізаторів, але головним недоліком цих способів є використання концентрованих кислот та складність апаратурно-технологічного виконання.

Вихідним матеріалом для проведення дослідів став промисловий каталізатор ДІАП-18. Вилучення здійснювали на лабораторній установці, що складалася з трьохгорлової колби із зворотним холодильником та водяної бані. В колбу, що була розташована у водяній бані і приєднана до зворотного холодильника, завантажували відпрацьований каталізатор ДІАП-18 та 15...20 %-ву нітратну кислоту в надлишку у співвідношенні 1: (3...5). Процес

проводили протягом 4...6 годин за температури 90...97 °С. Розчин азотнокислого нікелю упарювали до концентрації 430...450 г/дм³. Свіжий носій насичували отриманим розчином. Зразки піддавали термообробці (сушіння за температури 120 °С впродовж 2 годин, прожарювання за температури 250 °С впродовж 2 годин, за температури 400...450 °С впродовж 4 годин) та випробували на активність.

Для порівняння впливу домішок на розчин нітрату нікелю досліджено розчин, що використовується у промисловому виробництві каталізаторів, а також розчини, одержані вилученням з відпрацьованих каталізаторів.

Порівняльну характеристику розчинів наведено в табл. 12.1.

Таблиця 12.1. Порівняльна характеристика розчинів нітрату нікелю із вмісту домішок

Зразок	Вміст домішок, %							
	Fe	Co	Cu	Zn	Cr	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺ Na ⁺ Ca ²⁺ Mg ²⁺
ГОСТ 4055–78 на нікельазотнокислий	<0,001	<0,02	<0,005	<0,002	—	<0,003	<0,01	<0,08
Промисловий розчин нітрату нікелю	0,0014	0,017	0,00007	0,0006	0,000007	0,0028	0,0003	0,089
Розчин нітрату нікелю, одержаний з використанням зворотного холодильника	0,0035	0,004	0,0028	0,0001	0,00007	0,0006	0,0002	0,03
Розчин нітрату нікелю, одержаного без використання зворотного холодильника	0,01	0,006	0,005	0,0001	0,000007	0,003	0,001	0,0202

Слід відмітити, що каталізатор К-905, одержаний з регенованого розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, за своїми властивостями не поступається свіжому каталізатору і відповідає нормам ТУ 6-0468-7873-045-98 (табл.12. 2).

Таблиця 12.2. Розподіл нікелю по поверхні гранули каталізатора

Зразок	Зовнішній розподіл нікелю, у.о.		Внутрішній розподіл нікелю, у.о.	
	по горизонталі	по торцю	поперечний	повздовжній
Свіжий каталізатор	37; 43; 40; 45	40; 36; 22; 37	53; 45; 53	44; 40; 40; 40
Каталізатор, виготовлений з регенованого розчину	37; 32; 30; 28	28; 22; 25; 29	34; 24; 33	27; 28; 24; 27

Як видно з таблиці, в обох зразках каталізатора параметри приблизно однакові, що свідчить про рівномірність розподілу нанесеного нікелю [40].

Контрольні питання

1. Яким чином здійснюється регенерація активного вугілля після адсорбції органічних речовин?
2. Дайте загальну характеристику процесу регенерації АПК-2 в ультразвуковому полі.
3. Яким чином можна використати відпрацьований алюмонікелевий каталізатор у виготовленні нового каталізатору?
4. Як впливають домішки на розчин нітрату нікелю, що використовується для виготовлення каталізаторів?
5. Як впливає ультразвукова регенерація на властивості відпрацьованого каталізатора?
6. Для чого проводять регенерацію каталізаторів?
7. Які методи застосовують для регенерації каталізаторів?

13. ФЕРМЕНТИ

13.1. Поняття, хімічна природа та будова ферментів

Ферменти (ензими) являють собою клас високоспеціалізованих речовин білкової природи, призначених для здійснення життєвонеобхідних хімічних процесів у живих організмах у «м'яких умовах».

Ферменти відрізняються від неорганічних каталізаторів. Вони виявляють високу каталітичну активність в умовах помірної температури, нормального тиску, в нейтральному середовищі. Ферменти відрізняються також високою селективністю. Науку про ферменти виділено в самостійну галузь — ензимологію.

Зародження науки про ферменти відноситься до першої половини ХІ ст., коли була встановлена велика роль ряду неорганічних речовин як каталізаторів. Наприклад, горіння глюкози на повітрі відбувається дуже повільно, якщо ж додати небагато солей літію, то горіння йде дуже інтенсивно при низькій температурі, без полум'я, у присутності води. Цю же реакцію можна провести набагато швидше в присутності ферменту каталази, що міститься, зокрема, в еритроцитах, причому утворюються ті ж кінцеві продукти розпаду пероксиду водню.

Ферменти каталізують ряд хімічних реакцій, за аналогією з неорганічними речовинами. Кожну з реакцій, що протікають у живих організмах, можна здійснити поза організмом, якщо удасться виділити фермент, який каталізує дану реакцію, і створити оптимальні умови для його дії.

Основними напрямками досліджень ензимології майбутнього є:

- дослідження молекулярного механізму дії ферментів відповідно до законів класичної органічної хімії і квантової механіки, а також розробка на цій основі теорії ферментативного каталізу;

- вивчення ферментів на більш високих рівнях (надмолекулярному і клітинному) структурної організації живих систем,

причому не стільки окремих ферментів, скільки ферментних комплексів у складних системах;

- дослідження механізмів регуляції активності і синтезу ферментів і внеску хімічної модифікації в дію ферментів;

- дослідження в області створення штучних низькомолекулярних ферментів (сінзімів — синтетичних аналогів ферментів) з високою селективністю і каталітичною активністю;

- створення «гібридних» каталізаторів, що поєднують властивості ферментів, антитіл і рецепторів;

- створення біотехнологічних реакторів за участю індивідуальних ферментів чи поліферментних комплексів, що забезпечують одержання і виробництво найбільш коштовних матеріалів і засобів для народного господарства і медицини.

У даний час отримані незаперечні експериментальні докази білкової природи ферментів. У 1926 р. заперечувалася приналежність ферментів до білків. Приводом для сумніву були досліди, у яких, хоча і були отримані ферментативно активні розчини, проте білок не міг бути виявлений за допомогою якісних кольорових реакцій. Пояснювалося це тим, що концентрація ферменту виявлялася нижче граничної чутливості хімічного тесту на білок.

При кип'ятінні відбувається незворотний процес денатурації білка-ферменту. Фермент втрачає властиву йому здатність каталізувати хімічну реакцію.

При гідролізі ферменти, як і білки, розпадаються на амінокислоти. Відомо більш 200 кристалічних ферментів і структура багатьох з них вивчена детально.

Ферменти можуть існувати в розчині у виді аніонів, катіонів і амфіонів, володіють електрофоретичною рухливістю завдяки наявності у них позитивних і негативних зарядів.

Ферменти не здатні до діалізу через напівпроникні мембрани. Вони осаджуються з водяних розчинів висалюванням, яке здійснюється шляхом додаванням ацетону або етанолу не втрачаючи при цьому своїх каталітичних властивостей. Подібно біл-

кам, ферменти мають велику молекулярну масу — від десятків тисяч до декількох мільйонів дальтон.

Більшість природних ферментів відносяться до класу складних білків, що містять, крім поліпептидних ланцюгів, який-небудь небілковий компонент (кофактор). Схема активного центру ферментів представлена на рис. 13.1.

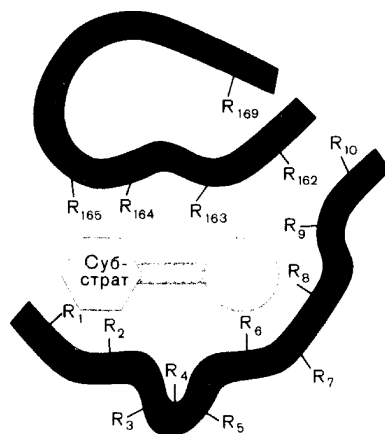


Рис. 13.1. Активний центр ферменту (схема по Малеру і Кордесу).

Темні смуги — це ділянки поліпептидного ланцюга фермента: R — амінокислотні залишки і їх порядкові номери (починаючи з N-кінця).

Гіпотетична модель третичної структури молекули попередника хімотрипсіна (по Нейрату) показана на рис. 13.2.

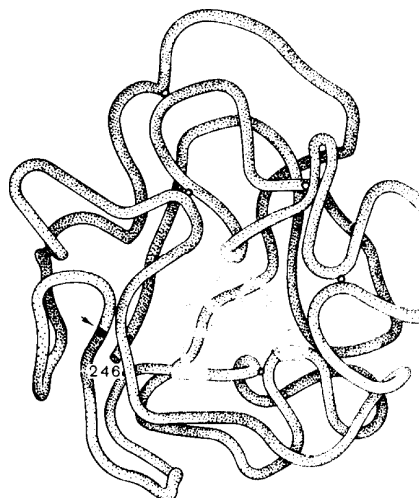


Рис. 13.2. Гіпотетична модель третичної структури молекули попередника хімотрипсіна (по Нейрату)

Моделі будови деяких олігомерних ферментів представлені на рис.13.3.

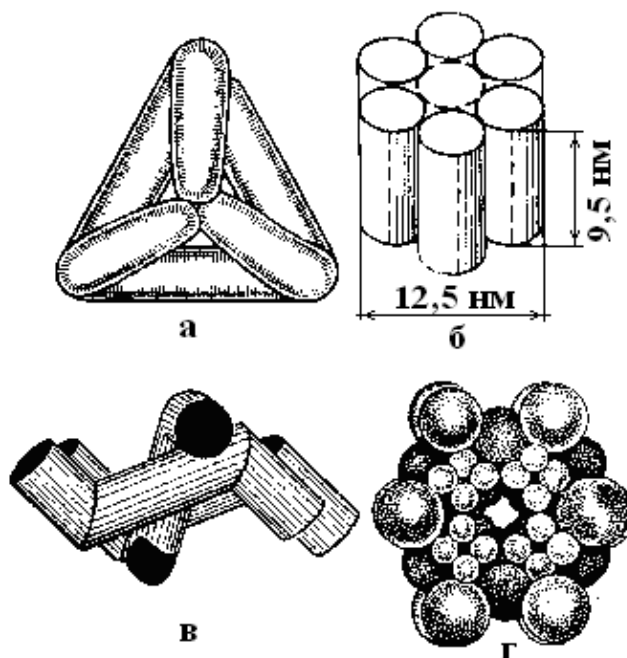


Рис. 13.3. Моделі будови деяких олігомерних ферментів: *a* — молекула глутаматдегідрогенази, що складається із 6 протомерів (загальна молекулярна маса 336 000 Да); *б* — молекула РНК-полімерази; *в* — половина молекули каталази; *г* — молекулярний комплекс піруватдегідрогенази.

У природі існують прості і складні ферменти. Перші представлені поліпептидними ланцюгами і при гідролізі розпадаються на амінокислоти. Прикладами простих білків є гідролітичні ферменти, зокрема пепсин, трипсин, уреаза, лізоцим, рибонуклеаза, фосфатаза.

13.2. Механізм дії ферментів

Проблема структури і функції ферментів, а також механізму їхньої дії майже щорічно докладно обговорюється на багатьох міжнародних симпозіумах і конгресах. Важливе місце приділя-

ється розгляду структури активних центрів, конкретному механізму дії різних типів ферментів, загальної теорії ензиматичного каталізу. До встановлення хімічної природи ферментів гіпотези про механізм їх дії спиралися на дослідження кінетики та на модельні досліди гомогенного каталізу. Підвищення швидкості хімічних реакцій під дією ферментів пояснювали:

- а) активуванням субстрату в результаті утворення адсорбційних чи молекулярних фермент-субстратних комплексів;
- б) ланцюговими механізмами реакцій за участю радикалів чи збуджених молекул.

Виявилося, що механізми реакцій не грають істотної ролі в біологічному каталізі. Після встановлення хімічної природи ферментів підтвердилося представлення, висунуте більш 70 років тому В. Анри, Л. Михаелисом і М. Ментен про те, що при ензиматичному каталізі фермент (E) з'єднується зі своїм субстратом, утворюючи нестійкий проміжний фермент-субстратний комплекс (ES), який наприкінці реакції розпадається зі звільненням ферменту (E) і продуктів реакції. У процесі реакції розрізняють кілька стадій: приєднання молекул субстрату до ферменту, перетворення первинного проміжного з'єднання в один чи кілька послідовних комплексів (рис. 13.4).

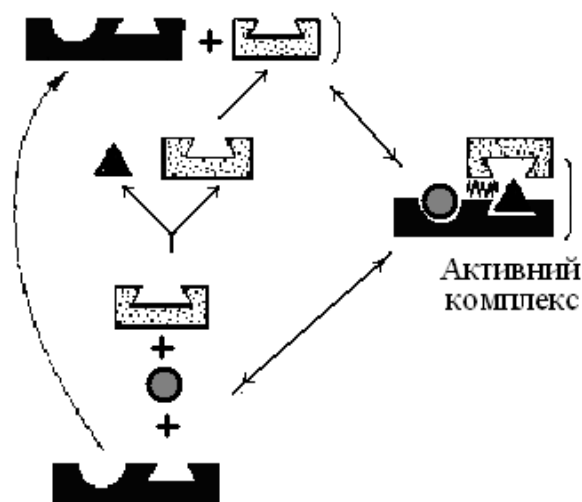


Рис. 13.4. Функція коферменту (по А. Канторову і Б. Шепартцу)

Фермент вступає у взаємодію із субстратом на дуже короткий період. В даний час експериментальні і математичні методи кінетики, термодинаміки і статичної механіки хімічних реакцій дозволяють визначити для ряду ферментативних реакцій кінетичні і термодинамічні показники, зокрема, константи дисоціації проміжних фермент-субстратних комплексів, константи швидкості і рівноваги їхнього утворення.

13.3. Застосування ферментів

Ферменти знайшли широке застосування в хлібопеченні, пивоварстві, виноробстві, чайному, шкіряному і хутряному виробництвах, сироварінні, кулінарії (для обробки м'яса). В останні роки ферменти стали застосовувати й у тонкій хімічній індустрії для здійснення таких реакцій органічної хімії, як окислювання, відновлення, дегідратація, конденсація, а також для поділу і виділення ізомерів амінокислот. Оволодіння тонкими механізмами дії ферментів надає можливості одержання корисних речовин у лабораторних умовах майже зі 100 % виходами.

У даний час розвивається нова галузь науки — промислова ензимологія, що є основою біотехнології. Фермент, ковалентно приєднаний до полімерного носія, називають іммобілізованим. Техніка іммобілізації ферментів допускає вирішення ряду ключових питань ензимології: забезпечення високої специфічності ферментів і підвищення їхньої стабільності, можливість повторного використання і застосування в синтетичних реакціях у потоці. Застосування подібної техніки в промисловості одержало назву інженерної ензимології. Є ряд прикладів, що свідчать про величезні можливості інженерної ензимології в різних областях промисловості, медицини, сільського господарства. Зокрема, іммобілізовану β -галактозидазу, приєднану до магнітного стрижня-мішалки,

використовують для зменшення змісту молочного цукру в молоці, тобто вирішують проблему неприйняття лактози. Оброблене в такий спосіб молоко зберігається в замороженому стані значно довше і не піддається загущенню.

Розроблено проекти одержання харчових продуктів з целюлози, перетворення її за допомогою іммобілізованих ферментів у глюкозу, яку можна перетворити в харчовий продукт — крохмаль.

За допомогою ферментної технології можна одержати продукти харчування, зокрема вуглеводи, з нафти, розщепивши його до глицеральдегіду і далі при участі ферментів синтезувавши з нього глюкозу і крохмаль.

Має безсумнівно велике майбутнє моделювання за допомогою інженерної ензимології процесу фотосинтезу, тобто природного процесу фіксації N_2 . Крім іммобілізованих ферментів, цей життєво важливий для всього людства процес потребує застосування ряду специфічних іммобілізованих коферментів.

Не менш важливим напрямком досліджень є іммобілізація кліток і створення методами генотехніки промислових штамів мікроорганізмів — продуцентів вітамінів і незамінних амінокислот.

Як приклад медичного застосування досягнень біотехнології, можна навести іммобілізацію клітин щитовидної залози для визначення тиреотропного гормону в біологічних чи рідинах тканинних екстрактах. На черзі — створення біотехнологічного способу одержання некалорійних насолод, тобто харчових замінників цукру, що можуть створювати відчуття солодкого, не несучи в собі зайвих калорій. Одним з подібних перспективних речовин є аспартам, що являє собою метиловий ефір діпептіда. Аспартам майже в 300 разів солодше цукру, в організмі він розщеплюється на вільні амінокислоти: аспарагінову кислоту і фенілаланін. Для виробництва аспартама методами генотехніки одержують не тільки вільну аспарагінову кислоту і фенілаланін, але і бактеріальний фермент, каталізуючий біосинтез цього діпептіда.

Враховуючи вищесказане, а крім того те, що успіхи ензимології знаходять усе більше застосування і в медицині, зокрема в багатьох аспектах профілактики, діагностики і лікування захворювань, можна стверджувати, що у майбутньому значення інженерної ензимології, як і взагалі біотехнології, буде тільки зростати [41–44].

Контрольні питання

1. Яку роль відіграє ферментативний каталіз?
2. Що таке ензимологія, які завдання вона вирішує?
3. Що Ви знаєте про аспартам?
4. Яка будова ферментів?
5. Назвіть основні напрямки досліджень ензимології майбутнього.
6. Що являє собою хімічна структура ферментів?
7. Що таке ферменти?
8. Що таке ензими?
9. Яку роль відіграють ферменти у живих організмах?
10. При яких умовах протікають ферментативні процеси?
11. Чим відрізняються ферменти від неорганічних каталізаторів?
12. Де зараз застосовуються ферменти?

РОЗДІЛ 2 ПРАКТИЧНИЙ КУРС

1. Особливості розрахунку каталітичних реакторів

Розрахунки каталітичних процесів і реакторів засновані на загальних рівняннях кінетики. Кінетичні рівняння для різних видів хімічних реакцій, а також для різних типів хімічних реакторів прийнятні для розрахунків каталітичних реакторів з урахуванням особливостей каталітичних процесів.

При відомій питомій поверхні каталізатору $S_{\text{пит.}}$ ($\text{м}^2/\text{м}^3$) кінетичне рівняння для проточних реакторів витиснення мають вигляд:

$$U = dG / dT = k \cdot V_{\text{кат.}} \cdot S_{\text{кат.}} \cdot \Delta C, \quad (1)$$

де k — константа швидкості процесу, $1/\text{с}$; ΔC — рушійна сила процесу, $\text{моль}/\text{м}^3$.

Загальне кінетичне рівняння каталітичної взаємодії газових реагентів на твердому каталізаторі з урахуванням впливу основних параметрів технологічного режиму можемо записати так:

$$U = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot V_{\text{кат.}} \cdot \Delta p \cdot P^n \cdot \beta, \quad (2)$$

де Δp — рушійна сила процесу, яка виражена через парціальний тиск, МПа; P — відношення робочого тиску до тиску за нормальними умовами; β — коефіцієнт перерахунку до нормальної температури; n — загальний порядок реакції.

При гетерогенному каталізі на твердих пористих каталізаторах рівняння кінетики мають різні форми в залежності від стадії, яка лімітує загальну швидкість процесу.

1.1. Зовнішня дифузія

В області зовнішньої дифузії загальне рівняння масопередачі має вигляд:

$$U = 1 / S \cdot dG_{\text{прод.}} / d\tau = k_{\text{м}} (C_{A_{\text{г}}} - C_{A_{\text{г}}}^*), \quad (3)$$

де k_M — коефіцієнт масопередачі, м/год.; C_{A_T} — концентрація основного реагенту A в газі, моль/м³; $C_{A_T}^*$ — рівноважна концентрація реагенту A біля поверхні каталізатора, моль/м³.

Для знаходження розмірів реактора використовують іноді метод визначення висоти одиниці перенесення маси (ВОП) і числа одиниць переносу.

Висота каталітичного реактора дорівнює добутку ВОП на число одиниць переносу Z :

$$H_p = \text{ВОП} \cdot Z;$$

$$\text{ВОП} = G_T / (M_{\text{cp}} \cdot k_M \cdot S_{\text{пит.}} \cdot P_{\text{cp}}), \quad (4)$$

де G_T — масова швидкість газу, кг/(м²·год.); M_{cp} — середня молекулярна маса компонентів газового потоку; P_{cp} — середній логарифмічний тиск реагенту A біля поверхні каталізатору:

$$P_{\text{cp}} = \frac{(P + P_A \cdot \beta_A) - (P + P_{A_i} \cdot \beta_A)}{\ln[(P + P_A \cdot \beta_A) / (P + P_{A_i} \cdot \beta_A)]}, \quad (5)$$

де P_A — парціальний тиск реагенту A , Па; P_{A_i} — парціальний тиск реагенту A на поверхні каталізатора, Па; β_A — зміна числа молей реагенту A в результаті реакції (на 1 моль початкової речовини A).

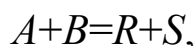
Число одиниць переносу розраховується за рівнянням:

$$Z = \int_{N_A}^{N_{A_i}} \frac{N_{\text{cp}} \cdot dN_A}{(1 + N_A \cdot \beta_A)(N_A - N_{A_i})}, \quad (6)$$

де N_{cp} — середнє логарифмічне значення концентрації реагенту A ; N_A , N_{A_i} — мольна доля реагенту A в газі і на поверхні каталізатора.

1.2. Область хімічної кінетики

В області хімічної кінетики форма рівняння залежить від лімітуючої стадії поверхні взаємодії. Наприклад, для газової реакції:



яка відбувається у присутності інертної речовини при лімітуючій стадії адсорбції компонента A на поверхні каталізатора, кінетичне рівняння має вигляд:

$$-U_A = \frac{k(P_A - \frac{P_R \cdot P_S}{k_P \cdot k_S})}{1 + k_P \cdot k_S \cdot P_S \cdot P_R + k_B \cdot P_B + k_R \cdot P_R + k_S \cdot P_S + k_i \cdot P_i} \quad (7)$$

де k_P — константа рівноваги поверхневої реакції, 1/с; k_A, k_B, k_R, k_S — константи рівноваги адсорбції початкових компонентів газової суміші і продуктів реакції, 1/с; k_i — константа рівноваги адсорбції інертної речовини, 1/с.

1.3. Область внутрішньої дифузії

В області внутрішньої дифузії, наприклад, для реакції першого порядку, середня швидкість реакції в середині пори визначається:

$$U = -1/S_n \cdot dG_A / d\tau = k_S \cdot C_{A_T} \cdot v \quad (8)$$

або

$$U = -1/V_n \cdot dG_A / d\tau = k \cdot C_{A_T} \cdot v,$$

де S_n і V_n — поверхня і об'єм пори; k_S — константа швидкості реакції віднесена до одиниці поверхні каталізатора, м/год.; v — поправочний множник, який характеризує ступінь використання внутрішньої поверхні пори:

$$v = \frac{\overline{C_A}}{C_{A_T}},$$

де $\overline{C_A}$ — середня концентрація компонента A усередині пори; C_{A_T} — максимально можлива концентрація компонента A на поверхні каталізатора.

Сумарна швидкість каталітичного процесу:

$$U = 1 / V_n \cdot dG_A / d\tau = \frac{1}{[1 / (k \cdot v_r) + V_n / (k_M \cdot S)]} \cdot C_{A_T}, \quad (9)$$

де k — в год⁻¹; k_M — м/год.

Для сферичних частинок каталізатора радіусом r :

$$U = -1 / S \cdot dG_A / d\tau = \frac{1}{[3(Kvr)] + (1 / K_M)} \cdot C_{A_T}. \quad (10)$$

Кінетичні розрахунки в сукупності з матеріальними тепловими балансами дозволяють визначити основні розміри каталітичного реактору. Найважливішими задачами розрахунків являються також визначення гідродинамічних параметрів реактора і поверхні теплообмінних апаратів.

Гідравлічний опір фільтруючого шару каталізатора визначається за формулою:

$$\Delta p = \xi(S_{\text{зовн}} / \varepsilon_0^3)(\rho \omega_{\text{ф}}^2 / 2)H_0, \quad (11)$$

де ξ — коефіцієнт опору; H_0 — висота нерухомого шару, м; $S_{\text{зовн}}$ — питома зовнішня поверхня зерен каталізатора, $\text{м}^2/\text{м}^3$; $\omega_{\text{ф}}$ — фіктивна швидкість газу, м/с; ε_0 — пористість нерухомого шару.

При $\text{Re} < 50$

$$\xi = 220/\text{Re};$$

при $\text{Re} > 50$

$$\xi = 11,6/\text{Re}^{0,25}.$$

Гідравлічний опір завислого шару каталізатора дорівнює

$$\Delta P = g \cdot \rho (1 - \bar{E}) H; \quad (12)$$

де \bar{E} — середня пористість завислого шару.

Висота завислого шару каталізатора H :

$$H = H_0(1 - \bar{E}_0)/(1 - \bar{E}), \quad (13)$$

$$H_0 = 4V/\Pi D^2.$$

Для неоднорідного шару каталізатора:

$$\bar{E} = [(18\text{Re} + 0,36\text{Re}^2) / A_2]^{0,21}. \quad (14)$$

2. Кінетичні розрахунки гетерогенно-каталітичних процесів

2.1. Розрахунок контактного апарату окислення SO₂ до SO₃

Для розрахунків каталітичного відділення сульфатнокислотного виробництва приймаємо контактний апарат окислення SO₂ до SO₃ за схемою подвійного контактування (ПК) з 5 шарами гранульованого каталізатора й проміжним теплообміном. Такі апарати при порівняній простоті конструкції та малому гідравлічному опорі, дозволяють досягати високого ступеня контактування, стабільно працюють в умовах змінної концентрації двооксиду сірки та температури. Розрахунок контактного апарату виконуємо спрощеним методом [45–47].

Сірчистий газ після газодувки-нагнітача і зовнішнього теплообмінника розділяється на два потоки Перший потік проходить всі теплообмінники контактного вузла, де нагрівається до 440...460 °С, потім проходить перший шар каталізатора. Після першого шару до цього потоку при зниженій температурі додається другий газовий потік (15...30 % загального об'єму), завдяки чому знижується температура газу при вході в другий шар. Після другого шару газова суміш охолоджується в теплообміннику, потім послідовно проходить решту трьох шарів каталізатора. Температурний режим апарату по шарах каталізатора регулюється відповідними засувками, встановленими на газопроводах.

Кількість газу, який поступає в апарат обчислюємо за формулою:

$$V_0 = \frac{G \cdot 21,9}{98 \cdot x_k \cdot \eta \cdot a}, \quad (15)$$

де V_0 — об'єм газу, м³/год.; G — продуктивність апарату, кг H₂SO₄/год.; x_k — кінцевий ступінь перетворення; η — коефіцієнт поглинання SO₃ в абсорбційному відділенні; a — вміст SO₂ в початковому газі, % об.

$$V_0 = \frac{15000 \cdot 21,9}{98 \cdot 0,997 \cdot 0,99 \cdot 0,08} = 42451,1 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Для визначення найкращих параметрів контактного апарату для подальших розрахунків використовуємо для даної газової суміші криву залежності рівноважного ступеня перетворення від температури користуючись [48]:

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0,5ax_p}{P(b - 0,5ax_p)}}}. \quad (16)$$

Для розрахунку ступеню контактування по шарах каталізатора використовуємо формулу:

$$x = \frac{t_{\text{вих}} - t_{\text{вх}}}{\lambda} \quad (17)$$

де $t_{\text{вих}}$ — температура газу на виході із шару, °С; $t_{\text{вх}}$ — температура газу на вході в шар, °С; λ — максимальне збільшення температури газу, що відповідає зміні ступеню перетворення в адіабатичних умовах.

Підвищення температури за рахунок тепла окислення визначаємо за формулою:

$$t = t_0 + \lambda x \quad (18)$$

Температурний режим визначений із врахуванням таких кінцевих температур в шарах, щоб ступінь перетворення, який досягається на першому шарі був 10 %, а на наступних шарах на 0,5 % нижче рівноважних. Ступінь перетворення SO₂ та температурний режим за шарами каталізатора наведені в табл. 2.1.

Загальний ступінь перетворення складає:

$$x_k = 0,94 + (1 - 0,94) \cdot 0,96 = 99,70 \text{ \%}.$$

Визначену кількість газу на вході в контактний апарат використовуємо для складання його матеріального балансу, який представлений в табл. 2.2

Таблиця 2.1. Температура та ступінь перетворення за шарами контактного апарату

Шар	Температура, °С		Ступінь перетворення на виході із шару
	на вході	на виході	
Перша стадія каталізу (8 % SO ₂ , 12 % O ₂)			
Перший	440	596	0,656
Другий	470	526	0,879
Третій	442	460	0,94
Друга стадія каталізу (0,5 % SO ₂ , 8,46 % O ₂)			
Четвертий	435	449	0,945
П'ятий	430	431	0,96

Внутрішній діаметр контактного апарату визначаємо за формулою:

$$D = \sqrt{\frac{4V_0}{3600 \cdot \pi \cdot w}}, \quad (19)$$

де w — лінійна швидкість газу, м/с (приймаємо за рекомендаціями рівною 0,3 м/с)

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 42451,1}{3600 \cdot 3,14 \cdot 0,3}} = 7,1 \text{ м}$$

Для визначення поверхні теплообмінників приймаємо коефіцієнт теплопередачі $K = 50,28 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{К})$ [12 ккал/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{град})] та теплоємність газів $C_p = 1,42 \text{ кДж}/\text{м}^3$ (0,34 ккал/м³) [46].

У теплообміннику після першого шару газ охолоджується від 596 до 470 °С. Кількість тепла, що знімається теплообмінником при цьому

$$Q_1 = 42451,1 \cdot 0,34 \cdot (596 - 470) = 1818605 \text{ ккал/год. (43,3 ГДж/год.)}$$

Газ, що йде на другий шар, при цьому нагрівається на

$$\frac{42451,1 \cdot (596 - 470)}{41678,15} = 131 \text{ °С.}$$

Отже, при вході в теплообмінник він має температуру $430 - 131 = 299$ °С.

Таблиця 2.2. Матеріальний баланс контактного апарату

Перша стадія каталізу								
Прихід				Витрата				
Компонент	кг/год.	м ³ /год.	% об.	кг/год.	м ³ /год.	% об.		
SO ₂	9924,7	3396,1	8,00	595,5	203,8	0,50		
O ₂	7277,3	5094,1	12,00	4945,0	3461,5	8,46		
N ₂	42450,1	33960,1	80,00	42450,1	33960,1	83,02		
SO ₃	—	—	—	11661,5	3279,8	8,02		
Всього	59652,1	42451,1	100,00	59652,1	40905,2	100,0		
Друга стадія каталізу								
Прихід					Витрата			
Компонент	Газ на четвертий шар			Повітря на п'ятий шар		кг/год.	м ³ /год.	% об.
	кг/год.	м ³ /год.	% об.	кг/год.	м ³ /год.			
SO ₂	595,5	203,8	0,50	—	—	23,8	8,2	0,02
O ₂	4945,0	3461,5	8,46	969,8	678,9	5771,9	4040,3	9,17
N ₂	42450,1	33960,1	83,02	3210,2	2568,2	45660,3	36528,3	82,91
SO ₃	11661,5	3279,8	8,02	—	—	12376,1	3480,8	7,90
Всього	59652,1	40905,2	100,0	4180,0	3247,1	63832,1	44057,6	100,0

Середня різниця температур:

$$\Delta t_{\text{cp}}^1 = [(596 - 430) + (470 - 299)]/2 = 168,5 \text{ °С.}$$

Тоді поверхня теплообміну складе

$$F_1 = Q_1 / (K \Delta t_{\text{cp}}^1) = 1818605 / (12 \cdot 168,5) = 899,4 \text{ м}^2.$$

У теплообміннику після другого шару газ охолоджується від 526 до 442 °С. Кількість тепла, що знімається теплообмінником при цьому

$$Q_2 = 41678,15 \cdot 0,34 \cdot (526 - 442) = 1190328 \text{ ккал/год. (28,3 ГДж/год.)}$$

Газ, що йде на третій шар, при цьому нагрівається на

$$\frac{41678,15 \cdot (526 - 442)}{40905,2} = 86 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Отже, при вході в теплообмінник він має температуру

$$470 - 86 = 384 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Середня різниця температур:

$$\Delta t_{\text{cp}}^2 = [(526 - 442) + (460 - 384)]/2 = 80 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Тоді поверхня теплообміну складе

$$F_2 = Q_2 / (K \Delta t_{\text{cp}}^2) = 1190328 / (12 \cdot 80) = 1240 \text{ м}^2.$$

У теплообміннику після третього шару газ охолоджується від 460 до 435 $^\circ\text{C}$. Кількість тепла, що знімається теплообмінником при цьому

$$Q_3 = 40905,2 \cdot 0,34 \cdot (460 - 435) = 347694 \text{ ккал/год. (8,3 ГДж/год.)}$$

Газ, що йде на четвертий шар, при цьому нагрівається на

$$\frac{40905,2 \cdot (460 - 435)}{38460} = 27 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Отже, при вході в теплообмінник він має температуру

$$435 - 27 = 408 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Середня різниця температур:

$$\Delta t_{\text{cp}}^3 = [(460 - 435) + (435 - 408)]/2 = 26 \text{ }^\circ\text{C}$$

Тоді поверхня теплообміну складе

$$F_3 = Q_3 / (K \cdot \Delta t_{\text{cp}}^3) = 347694 / (12 \cdot 26) = 1114 \text{ м}^2.$$

В теплообмінниках після четвертого та п'ятого шарів газ охолоджується від 460 до 430 $^\circ\text{C}$. Кількість тепла, що знімається теплообмінником при цьому

$$Q_4 = 44057,6 \cdot 0,34 \cdot (460 - 430) = 449388 \text{ ккал/год. (10,7 ГДж/год.)}$$

Газ, що йде на четвертий шар, при цьому нагрівається на

$$\frac{44152,3 \cdot (460 - 430)}{44057,6} = 30 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Отже, при вході в теплообмінник він має температуру

$$460 - 30 = 430 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Середня різниця температур:

$$\Delta t_{\text{cp}}^4 = [(460 - 430) + (435 - 430)]/2 = 15 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Тоді поверхня теплообміну складе

$$F_4 = Q_4 / (K \Delta t_{\text{cp}}^4) = 449388 / (12 \cdot 15) = 2497 \text{ м}^2.$$

Для розрахунку необхідного об'єму каталізатору використаємо дані [46] з визначення фіктивного часу контактування через початкову температуру та встановлений ступінь перетворення в адіабатичних умовах. Для першого шару при початковій температурі $440 \text{ }^\circ\text{C}$ і ступеня перетворення $0,656$ фіктивний час $\tau_1 = 0,53 \text{ с}$. З урахуванням відхилення від адіабати $\tau_1' = 0,41 \text{ с}$.

$$H_1 = w_1 \tau_1' C_1 = 0,3 \cdot 0,410 \cdot 4 = 0,492 \text{ м} \quad (20)$$

де H_1 — висота першого шару каталізатору; $C_1 = 4$ — коефіцієнт запасу для першого шару каталізатору.

Для II шару фіктивний час контактування τ_2 визначимо як час контактування газу зі ступенем перетворення $0,879$ при початковій температурі $470 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\tau_2 = 0,47 \text{ с, а з відхиленням від адіабати } \tau_2' = 0,43 \text{ с}.$$

$$H_2 = w_2 \cdot \tau_2' \cdot C_2 = 0,3 \cdot 0,43 \cdot 3 = 0,387 \text{ м}$$

де H_2 — висота другого шару каталізатору; $C_2 = 3$ — коефіцієнт запасу для другого шару каталізатору.

Для третього шару фіктивний час контактування τ_3 визначимо за часом контактування газу зі ступенем перетворення $0,94$ при початковій температурі $442 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\tau_3 = 1,12 \text{ с, а з відхиленням від адіабати } \tau_3' = 1,05 \text{ с}.$$

$$H_3 = w_3 \cdot \tau_3' \cdot C_3 = 0,3 \cdot 1,05 \cdot 1,3 = 0,410 \text{ м}$$

де H_3 — висота третього шару каталізатору; $C_3 = 1,3$ — коефіцієнт запасу для третього шару каталізатору [47].

Для четвертого шару фіктивний час контактування τ_4 визначимо за часом контактування газу зі ступенем перетворення 0,945 при початковій температурі 435 °С.

$$\tau_4 = 1,15 \text{ с, а з відхиленням від адіабати } \tau_4' = 0,98 \text{ с.}$$

$$H_4 = w_4 \cdot \tau_4' \cdot C_4 = 0,3 \cdot 0,98 \cdot 1,3 = 0,382 \text{ м}$$

де H_4 — висота четвертого шару каталізатору; $C_4 = 1,3$ — коефіцієнт запасу для четвертого шару каталізатору (з введенням холодного газу).

Для п'ятого шару фіктивний час контактування τ_5 визначимо за часом контактування газу зі ступенем перетворення 0,96 при початковій температурі 430 °С.

$$\tau_5 = 1,8 \text{ с, а з відхиленням від адіабати } \tau_4' = 1,56 \text{ с.}$$

$$H_5 = w_5 \tau_5' C_5 = 0,3 \cdot 1,56 \cdot 1,35 = 0,603 \text{ м}$$

де H_5 — висота V шару каталізатору; $C_5 = 1,35$ — коефіцієнт запасу для п'ятого шару каталізатору (з введенням холодного газу) [3].

З урахуванням серійності виготовлення контактного апарату та промислових даних з рівномірності розподілу газу приймаємо наступну висоту шарів:

$$H_1 = 500 \text{ мм, } H_2 = 500 \text{ мм, } H_3 = 550 \text{ мм, } H_4 = 400 \text{ мм, } H_5 = 400 \text{ мм.}$$

Питома витрата каталізатора g становить

$$g = \frac{0,785 \cdot 7,1^2 \cdot (500 + 500 + 550 + 400 + 400) / 1000}{360} \cdot 1000 = 258 \text{ л/(т·доб).}$$

Гідравлічний опір шарів каталізатору (ΔP , Па) визначаємо за формулою:

$$\Delta P = 6630 \cdot \gamma^{0,7} \cdot w^{1,7} \cdot H, \quad (21)$$

де γ — густина газу при середній температурі в шарі, кг/м³; w — фіктивна швидкість газу, рахуючи на живий переріз апарату при

середній температурі в шарі, м/с; H — висота шару каталізатору, м; 6630 — коефіцієнт, отриманий на основі промислових даних.

Густина газу в першому шарі

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{a\gamma_{\text{SO}_2} + b\gamma_{\text{O}_2} + c\gamma_{\text{N}_2}}{100} \cdot \frac{273}{273 + t_{\text{cp}}} \cdot 1,1 = \\ &= \frac{9 \cdot 2,86 + 12 \cdot 1,43 + 79 \cdot 1,25}{100} \cdot \frac{273}{273 + 518} \cdot 1,1 = 0,58 \text{ кг/м}^3,\end{aligned}$$

де $t_{\text{cp}} = (440 + 596)/2 = 518$ °С середня температура в першому шарі; a , b , c — об'ємні концентрації в газі SO_2 , O_2 , N_2 відповідно; $\gamma_{\text{SO}_2} = 2,86$ кг/м³, $\gamma_{\text{O}_2} = 1,43$ кг/м³, $\gamma_{\text{N}_2} = 1,25$ кг/м³,

$$w = 0,3 \cdot (518 + 273) / (273 \cdot 1,1) = 0,79 \text{ м/с.}$$

Тоді опір першого шару висотою 0,5 м складе

$$\Delta P_1 = 6630 \cdot 0,58^{0,7} \cdot 0,79^{1,7} \cdot 0,5 = 1430 \text{ Па.}$$

Опір другого шару розраховуємо аналогічно.

Густина газу в другому шарі

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{a\gamma_{\text{SO}_2} + b\gamma_{\text{O}_2} + c\gamma_{\text{N}_2} + d\gamma_{\text{SO}_3}}{100} \cdot \frac{273}{273 + t_{\text{cp}}} \cdot 1,1 = \\ &= \frac{0,46 \cdot 2,86 + 8,05 \cdot 1,43 + 82,54 \cdot 1,25 + 8,95 \cdot 3,65}{100} \cdot \frac{273}{273 + 498} \cdot 1,1 = 0,58 \text{ кг/м}^3.\end{aligned}$$

де $t_{\text{cp}} = (470 + 526)/2 = 498$ °С середня температура в другому шарі; a , b , c , d — об'ємні концентрації в газі SO_2 , O_2 , N_2 , SO_3 відповідно; $\gamma_{\text{SO}_2} = 2,86$ кг/м³, $\gamma_{\text{O}_2} = 1,43$ кг/м³, $\gamma_{\text{N}_2} = 1,25$ кг/м³, $\gamma_{\text{SO}_3} = 3,65$ кг/м³,

$$w = 0,3 \cdot (498 + 273) / (273 \cdot 1,1) = 0,77 \text{ м/с.}$$

Тоді опір II шару висотою 0,5 м складе

$$\Delta P_2 = 6630 \cdot 0,58^{0,7} \cdot 0,77^{1,7} \cdot 0,5 = 1452 \text{ Па.}$$

Опір третього шару розраховуємо аналогічно.

Густина газу в третьому шарі

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{a\gamma_{\text{SO}_2} + b\gamma_{\text{O}_2} + c\gamma_{\text{N}_2}}{100} \cdot \frac{273}{273+t_{\text{cp}}} \cdot 1,1 = \\ &= \frac{0,5 \cdot 2,86 + 8,86 \cdot 1,43 + 90,64 \cdot 1,25}{100} \cdot \frac{273}{273+451} \cdot 1,1 = 0,53 \text{ кг/м}^3.\end{aligned}$$

де $t_{\text{cp}} = (442+460)/2 = 451$ °С середня температура в третьому шарі;
 a, b, c — об'ємні концентрації в газі $\text{SO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$ відповідно;
 $\gamma_{\text{SO}_2} = 2,86 \text{ кг/м}^3, \gamma_{\text{O}_2} = 1,43 \text{ кг/м}^3, \gamma_{\text{N}_2} = 1,25 \text{ кг/м}^3,$

$$w = 0,3 \cdot (451 + 273) / (273 \cdot 1,1) = 0,72 \text{ м/с.}$$

Тоді опір третього шару висотою 0,55 м складе

$$\Delta P_3 = 6630 \cdot 0,53^{0,7} \cdot 0,72^{1,7} \cdot 0,55 = 1338 \text{ Па.}$$

Опір четвертого шару розраховуємо аналогічно.

Густина газу в четвертому шарі

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{a\gamma_{\text{SO}_2} + b\gamma_{\text{O}_2} + c\gamma_{\text{N}_2} + d\gamma_{\text{SO}_3}}{100} \cdot \frac{273}{273+t_{\text{cp}}} \cdot 1,1 = \\ &= \frac{0,26 \cdot 2,86 + 8,45 \cdot 1,43 + 91,04 \cdot 1,25 + 0,25 \cdot 3,65}{100} \cdot \frac{273}{273+449} \cdot 1,1 = 0,53 \text{ кг/м}^3.\end{aligned}$$

де $t_{\text{cp}} = (435 + 449)/2 = 442$ °С середня температура в четвертому шарі;
 a, b, c, d — об'ємні концентрації в газі $\text{SO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{SO}_3$ відповідно;
 $\gamma_{\text{SO}_2} = 2,86 \text{ кг/м}^3, \gamma_{\text{O}_2} = 1,43 \text{ кг/м}^3, \gamma_{\text{N}_2} = 1,25 \text{ кг/м}^3, \gamma_{\text{SO}_3} = 3,65 \text{ кг/м}^3;$

$$w = 0,3 \cdot (442 + 273) / (273 \cdot 1,1) = 0,71 \text{ м/с.}$$

Тоді опір четвертого шару висотою 0,4 м складе

$$\Delta P_4 = 6630 \cdot 0,53^{0,7} \cdot 0,71^{1,7} \cdot 0,4 = 950 \text{ Па.}$$

Опір п'ятого шару розраховуємо аналогічно.

Густина газу в п'ятому шарі

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{a\gamma_{\text{SO}_2} + b\gamma_{\text{O}_2} + c\gamma_{\text{N}_2} + d\gamma_{\text{SO}_3}}{100} \cdot \frac{273}{273+t_{\text{cp}}} \cdot 1,1 = \\ &= \frac{0,03 \cdot 2,86 + 9,45 \cdot 1,43 + 90,09 \cdot 1,25 + 0,43 \cdot 3,65}{100} \cdot \frac{273}{273+430,5} \times\end{aligned}$$

$$\times 1,1 = 0,54 \text{ кг/м}^3,$$

де $t_{cp} = (430 + 431)/2 = 430,5$ °С середня температура в п'ятому шарі; a, b, c, d — об'ємні концентрації в газі SO_2 , O_2 , N_2 , SO_3 відповідно; $\gamma_{SO_2} = 2,86$ кг/м³, $\gamma_{O_2} = 1,43$ кг/м³, $\gamma_{N_2} = 1,25$ кг/м³, $\gamma_{SO_3} = 3,65$ кг/м³;

$$w = 0,3 \cdot (430,5 + 273) / (273 \cdot 1,1) = 0,70 \text{ м/с.}$$

Тоді опір п'ятого шару висотою 0,4 м складе

$$\Delta P_5 = 6630 \cdot 0,54^{0,7} \cdot 0,7^{1,7} \cdot 0,4 = 940 \text{ Па.}$$

Сумарний опір каталізатору

$$\begin{aligned} \Delta P &= \Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_3 + \Delta P_4 + \Delta P_5 = \\ &1430 + 1452 + 1338 + 950 + 940 = 6110 \text{ Па.} \end{aligned}$$

ПРИКЛАД 1. Розрахунок контактного апарату з чотирьох-шаровим каталізатором марки БАВ при окисленні SO_2 в SO_3 . Розрахувати контактний апарат з чотирьох шаровим каталізатором марки БАВ, який має наступні характеристики та норми технологічного режиму: температура топкових газів не вища 700 °С; температура газу, °С:

на вході в 1-й шар контактної маси	400...450
на виході з 1-го шару	Не вище 600
на вході в 2-й шар	400...450
на вході в 3-й шар	435...440
на вході в 4-й шар	425...430
Концентрація, частки одиниць:	
SO_2 в газі (a)	0,08
O_2 в газі (b)	0,101
Ступінь перетворення SO_2 в SO_3	$X=0,98$
Потужність апарату по моногідрату, т/добу	15,5
Об'єм газу, V , м ³ / год.	3100 або 8,6 м ³ /с
Внутрішній діаметр апарату, мм	8500
Загальна висота апарату, мм.	19600

РОЗРАХУНОК

Приймаємо, що контактний апарат працює у технологічному режимі, який надано в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3. Технологічний режим роботи контактного апарату

Показники	Шари			
	1	2	3	4
Температура газу на вході в контактну масу, °С	440	453	435	429
Ступінь перетворення, x	0,72	0,92	0,97	0,98

Необхідний об'єм каталізаторної маси для кожного шару знаходимо за рівнянням:

$$V = c \cdot v \cdot x, \quad (22)$$

де $c = 1,5 \dots 2,0$; $v = 8,6 \text{ м}^3/\text{с}$.

Необхідно визначити час контактування (τ) для кожного шару, а потім для всього контактного апарату.

Щоб визначити схему розрахунку часу контактування, використаємо поста дійний метод і визначимо τ для 1-го шару контактної маси.

Приймаємо для кожної ділянки $d\tau = \Delta\tau$ і $dx = \Delta x$, і рівняння

$$d\tau = \frac{f(1-0,2x)}{K \cdot P(1-x) \left[\beta - \frac{x^2}{P \cdot K_p (1-x)^2} \right]} = z \cdot dx \quad (23)$$

можливо записати у вигляді $\Delta\tau = \Delta x \cdot z$.

Підсумуємо одержані значення $\Delta\tau$ для кожної ділянки і знайдемо час контактування для всього шару каталізатору.

$$\tau = \sum \Delta\tau \cdot n, \quad (24)$$

де n — число ділянок.

Розрахунок першого шару.

Шар каталізатора розбиваємо на п'ять ділянок:

Ступінь перетворення x на кожній ділянці приймаємо відповідно: 0,14; 0,34; 0,54; 0,66 і 0,72.

Для 1-ї ділянки маємо: $a = 0,08$; $b = 0,101$; $x = 0,14$, $\Delta x = 0,14$.
коefficient $\lambda = 2,12$, $t_{1п} = 440$ °С.

$$\text{Із рівняння } T_{\text{к}} = T_{\text{н}} + \lambda \cdot \Delta x$$

$$t'_{\text{к}} = 440 + 2,12 \cdot 0,14 \cdot 100 = 470 \text{ °С}, P = 105 \text{ Па.}$$

При $t_{1п} = 470$ °С приймаємо значення $E = 59871$ і $K_0 = 0,225$ для практичних розрахунків процесу окислення SO_2 в SO_3 на ванадієвому каталізаторі в залежності від температури:

$t, \text{ °С}$	x	$E, \text{ Дж/ моль}$	K_0
нижче 440	вище 0,6	267118	$3,74 \cdot 10^{14}$
440...530	—	59871	0,225
Вище 530	—	0	$2,79 \cdot 10^{-5}$

Швидкість окислення характеризується константою швидкості:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (25)$$

де K_0 — coefficient; E — енергія активації, Дж/моль; R — універсальна газова постійна, 8,315 Дж/(моль·град.); T — абсолютна температура, К.

Підставляємо в рівняння :

$$K = 0,225 \cdot 2,72 \frac{59871}{8,33 \cdot (470 + 273)} = 1,36 \cdot 10^{-5}.$$

Константу рівноваги визначаємо за рівнянням:

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 6,1427.$$

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{470 + 273} - 6,1427 = -0,548,$$

або $K_p = 0,383$.

Швидкість окислення SO_2 в киплячому шарі каталізатору однакова і розрахункове рівняння має вигляд:

$$\tau = \frac{a \cdot x \cdot (1 - 0,2 \cdot x)}{k \cdot P \cdot (1 - x) \cdot \left[\beta - \frac{1}{P} \cdot \left(k \cdot \frac{x}{k_p \cdot (1 - x)} \right)^2 \right]}, \quad (26)$$

де x — ступінь перетворення SO_2 на виході з киплячого шару каталізатору; a — концентрація SO_2 в газі (початкова), частки одиниці; k_p — константа рівноваги; P — загальний тиск, Па; β — ступінь перетворення, яка дорівнює

$$\beta = \frac{b - \frac{a \cdot x}{2}}{1 - \frac{a \cdot x}{2}}. \quad (27)$$

Підставляючи отримані значення в рівняння (26) і (27), одержимо:

$$\beta = \frac{0,101 - \frac{0,080 \cdot 0,14}{2}}{1 - \left(\frac{0,08 \cdot 0,14}{2} \right)} = 0,10.$$

$$\Delta\tau_1 = \frac{1 - 0,2 \cdot 0,14}{10^5 \cdot 1,36 \cdot 10^{-5} (1 - 0,14)} \cdot \frac{0,08 \cdot 0,14}{0,14^2} = -0,087 \text{ с.}$$

$$\Delta\tau_1 = \frac{1 - 0,2 \cdot 0,14}{10^5 \cdot 1,36 \cdot 10^{-5} (1 - 0,14)} \cdot \frac{0,08 \cdot 0,14}{10^{-5} \cdot 0,383^2 (1 - 0,14)^2} = -0,087 \text{ с.}$$

Розрахунок другого шару

Для 2-ої ділянки маємо:

$$a = 0,08; b = 0,101; x = 0,34, \Delta x = 0,20, t = 513 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$E = 59871 \text{ і } K_0 = 0,125; K = 2,29 \cdot 10^{-5}; K_p = 0,125; P = 105 \text{ Па.}$$

Знайдемо β' та $\Delta\tau_2$:

$$\beta = \frac{0,101 - \frac{0,080 \cdot 0,34}{2}}{1 - \left(\frac{0,08 \cdot 0,34}{2} \right)} = 0,093.$$

Розраховуємо таким же чином $\Delta\tau$ для 3-го та 4-го шару контактної маси. Із збільшенням числа ділянок на кожному шарі каталізатора загальний час контакту τ знижується.

Площа кожного шару контактної маси (в м^2) визначається за рівнянням:

$$F = V/3600 \cdot \omega,$$

де V — об'єм газу при нормальних умовах, $\text{м}^3/\text{с}$; ω — фіктивна швидкість газу при н.у., $\text{м}/\text{с}$.

Якщо не враховувати зміну об'єму газу при окисленні SO_2 в SO_3 , то приймаємо $\omega = 0,4 \text{ м}/\text{с}$.

Розраховуємо об'єм контактної маси для кожного шару:

$$V = 4 \cdot V \cdot \tau_1;$$

$$V_1 = 4 \cdot 8,6 \cdot 0,756 = 35,89 \text{ м}^3 \quad \text{або } 29,2 \%;$$

$$V_2 = 2 \cdot 8,6 \cdot 1,074 = 18,39 \text{ м}^3, \quad \text{або } 20,5 \%;$$

$$V_3 = 1,3 \cdot 8,56 \cdot 1,799 = 20,02 \text{ м}^3, \quad \text{або } 22,8 \%;$$

$$V_4 = 1,35 \cdot 8,56 \cdot 2,11 = 24,39 \text{ м}^3, \quad \text{або } 27,5 \%.$$

$$\text{Всього} \quad 88,69 \text{ м}^3 \quad 100,0.$$

або в розрахунку на 1 т/добу H_2SO_4

$$V = \frac{88,69 \cdot 1000}{15,5 \cdot 24} = 238 \text{ л.}$$

Результати розрахунку часу контакту газу з каталізатором надаємо в табл. 2.4.

Таблиця 2.4. Результати розрахунків часу контакту газу та каталізатора

шар	t_n	t_k	x	Δx	β	$\Delta\tau$
1	2	3	4	5	6	7
Перший шар						
Ділянка 1	440	470	0,14	0,14	0,1	0,087
Ділянка 2	470	513	0,34	0,2	0,093	0,07
Ділянка 3	513	556	0,54	0,2	0,087	0,12

Продовження табл.2.4

1	2	3	4	5	6	7
Ділянка 4	556	582	0,66	0,12	0,082	0,144
Ділянка 5	582	595	0,72	0,06	0,08	0,32
$\tau' = \Sigma \Delta \tau'$						0,791
Другий шар						
Ділянка 1	453	468	0,79	0,07	0,078	0,208
Ділянка 2	468	485	0,87	0,08	0,075	0,362
Ділянка 3	485	491	0,9	0,03	0,074	0,208
Ділянка 4	491	495	0,92	0,02	0,073	0,296
$\tau'' = \Sigma \Delta \tau''$						1,074
Третій шар						
Ділянка 1	435	441	0,95	0,03	0,072	0,677
Ділянка 2	441	444	0,962	0,012	0,072	0,435
Ділянка 3	444	446	0,97	0,008	0,071	0,687
$\tau''' = \Sigma \Delta \tau'''$						1,799
Четвертий шар						
Ділянка 1	429	430	0,975	0,005	0,071	0,663
Ділянка 2	430	431	0,978	0,003	0,071	0,646
Ділянка 3	431	431	0,980	0,002	0,071	0,802
$\tau'''' = \Sigma \Delta \tau''''$						2,111
$\tau = \Sigma \Delta \tau$						5,74

Підставимо значення в рівняння:

$$F_1 = F_2 = F_3 = F_4 = \frac{31000}{3600} \cdot 0,4 = 21,5 \text{ м}^2.$$

Визначаємо внутрішній діаметр контактної апарату:

Приймаємо $D = 6 \text{ м}$.

Висота шарів контактної маси складає:

$$h = v/F.$$

$$h_1 = 35,89/21,5 = 1,67 \text{ м};$$

$$h_2 = 18,39/21,5 = 0,86 \text{ м};$$

$$h_3 = 20,02/21,5 = 0,93 \text{ м};$$

$$h_4 = 24,39/21,5 = 1,13 \text{ м}.$$

Загальна висота контактної маси дорівнює:

$$H = h_1 + h_2 + h_3 + h_4; \quad (28)$$

$$H = 1,67 + 0,86 + 0,93 + 1,13 = 3,6 \text{ м.}$$

Гідравлічний опір шарів контактної маси визначаємо за рівнянням:

$$\Delta P = 9,8 \cdot A \cdot \omega^{1,7} \cdot \rho^{0,7} \cdot h, \quad (29)$$

де ω — фіктивна швидкість газу, м/с (без врахування об'єму, що займає контактна маса); A — коефіцієнт, який залежить від форми і розміру гранул контактної маси; ρ — густина газу, кг/м³; h — висота шару гранульованої контактної маси, м.

Для маси БАВ з гранулами $d = 5$ мм значення $\Lambda = 500$.

Швидкість газу та його густина при середній температурі в 1-му шарі дорівнює:

$$\omega = \frac{t_{\text{cp}} + 273}{273} - 0,4 \cdot \frac{\frac{440 + 595}{2} + 273}{273} = 1,15 \text{ м/с.}$$

$$\rho_t = 1,4 \frac{273}{t_{\text{cp}} + 273} = 1,4 \frac{273}{517,5 + 273} = 0,483 \text{ т/м}^3.$$

Знайдені значення підставляємо в рівняння для визначення гідравлічного опору:

$$\Delta P_1 = 9,8 \cdot 500 \cdot 1,15 \cdot 1,74 \cdot 0,483 \cdot 0,91 = 2746 \text{ Па.}$$

Тут ω_2

$$\omega_{12} = 0,4 \cdot \frac{\frac{453 + 446}{2} + 273}{273} = 1,09 \text{ м/с.}$$

Тут ω_3

$$\omega_{13} = 0,4 \cdot \frac{\frac{435 + 446}{2} + 273}{273} = 1,04 \text{ м/с.}$$

Тут ω_4

$$\omega_{14} = 0,4 \cdot \frac{\frac{429 + 431}{2} + 273}{273} = 1,03 \text{ м/с.}$$

Тут ρ_2

$$\rho_{12} = 1,4 \frac{273}{\frac{453 + 495}{2} + 273} = 0,51 \text{ т/м}^3.$$

Тут ρ_3

$$\rho_{13} = 1,4 \frac{273}{440,5 + 273} = 0,535 \text{ т/м}^3.$$

Тут ρ_4

$$\rho_{14} = 1,4 \frac{273}{430 + 273} = 0,543 \text{ т/м}^3.$$

$$\Delta P_2 = 9,8 \cdot 500 \cdot 1,09 \cdot 1,74 \cdot 0,51 \cdot 0,91 = 2642 \text{ Па.}$$

$$\Delta P_3 = 9,8 \cdot 500 \cdot 1,04 \cdot 1,74 \cdot 0,535 \cdot 0,91 = 2554 \text{ Па.}$$

$$\Delta P_4 = 9,8 \cdot 500 \cdot 1,03 \cdot 1,74 \cdot 0,543 \cdot 0,91 = 2548 \text{ Па.}$$

Загальний тиск каталізатора складає:

$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_3 + \Delta P_4 .$$

$$\Delta P = 2746 + 2642 + 2554 + 2548 = 10490 \text{ Па.}$$

ПРИКЛАД 2. Розрахунок одношарового каталітичного реактора окислення SO_2 в SO_3 .

В одношаровому каталітичному реакторі, працюючому в режимі ідеального витіснення, здійснюється оборотна екзотермічна реакція окислення SO_2 в фільтруючому шарі ванадієвого каталізатора. Температура в шарі каталізатора 565°C . Початковий газ містить, % об.: SO_2 — 10,8; O_2 — 10,2; N_2 — 79. Витрата газу $16000 \text{ м}^3/\text{год.}$; швидкість газу в апараті $\omega = 1,3 \text{ м/с}$.

Константа швидкості реакції окислення SO_2 в SO_3 при 580°C дорівнює 13,6. Енергія активації $E = 87800 \text{ кДж/моль}$. Коефіцієнт запасу $\varphi = 1,3$. Визначити: об'єм каталізатора, який потрібно завантажити в реактор, щоб забезпечити міру перетворення SO_2 в SO_3 — 0,5; діаметр реактора; висоту шару каталізатора.

РОЗРАХУНОК

Реакція окислення двооксиду сірки в триоксид сірки



протікає в присутності каталізатора.

Об'єм каталізатора, який необхідний для забезпечення заданого ступеня перетворення визначають за формулою:

$$V_{\text{кат}} = \varphi_3 \cdot v_{\text{г}} \cdot \tau_{\text{ср}}$$

де φ_3 — коефіцієнт запасу; $\tau_{\text{ср}}$ — середній час перебування газу в шарі каталізатора, с; $v_{\text{г}}$ — витрата газової суміші, м³/с.

Користуючись значеннями константи швидкості реакції, визначаємо час контактування газу з каталізатором, необхідний для забезпечення ступеня перетворення $X = 0,55$.

а) визначаємо τ інтегруванням кінетичного рівняння

$$U_A = \frac{\partial X}{\partial \tau}, \quad (30)$$

$$\int_0^{\tau} d\tau = \int_0^x \frac{dx}{U_A} = \int_0^x \frac{dx}{K \cdot C_{A_0}^2 (1-x)^2} \quad (31)$$

де K — константа рівноваги, що визначається за формулою: $\lg K = 4905/T - 4,6455$; $\lg K = 4905/838 - 4,6455 = 1,208$, $K = 16,14$; C_{A_0} — початкова концентрація SO_2 в газі, %, об.; C_i — початкова концентрація O_2 в газі, % об.; X_p — рівноважна ступінь перетворення; k — константа швидкості окислення для 565 °С, яка визначається за формулою:

$$2,3 \lg \frac{13,7}{k} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ср}}} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (32)$$

де $k = 11,787$.

Рівноважну ступінь перетворення X_p можна визначити як відношення рівноважних концентрацій або через константу рівноваги

$$x_p = k / \left[k + \sqrt{(100 - 0,5C_{\text{SO}_2} \cdot x_p) / (C_{\text{O}_2} - 0,5C_{\text{SO}_2} \cdot x_p)} \right], \quad (33)$$

$$x_p = 16,4 / \left[16,4 + \sqrt{(100 - 0,510,8 \cdot x_p) / (10,2 - 0,510,8 \cdot x_p)} \right].$$

Рівняння (2.33) розв'язуємо методом підстановки для заданої температури $x_p = 0,79$.

Вибираємо довільні значення x в межах від 0,1 до 0,5:

$$x_1 = 0,1; x_2 = 0,2; x_3 = 0,3; x_4 = 0,4; x_5 = 0,5.$$

Підраховуємо значення x , користуючись рівнянням

$$U = \left[k / (2 \cdot C_{\text{SO}_2}) \right] [(x_p - x) / x]^{0,8} (2C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot x) \frac{273}{T}. \quad (34)$$

$$\text{При } x_1 = 0,1 \quad \frac{1}{U_1} = \frac{2 \cdot 10,8}{10,8} \cdot \frac{838}{273} \left(\frac{0,1}{0,79 - 0,1} \right)^{0,8} \frac{1}{2 \cdot 10,2 \cdot 0,1} = 0,0678.$$

$$\text{При } x_2 = 0,2 \quad \frac{1}{U_2} = 0,143.$$

$$\text{При } x_3 = 0,3 \quad \frac{1}{U_3} = 0,246.$$

$$\text{При } x_4 = 0,4 \quad \frac{1}{U_4} = 0,398.$$

$$\text{При } x_5 = 0,5 \quad \frac{1}{U_5} = 0,653.$$

По знайдених значеннях $\frac{1}{U}$ і x будуємо графік (рис. 2.1).

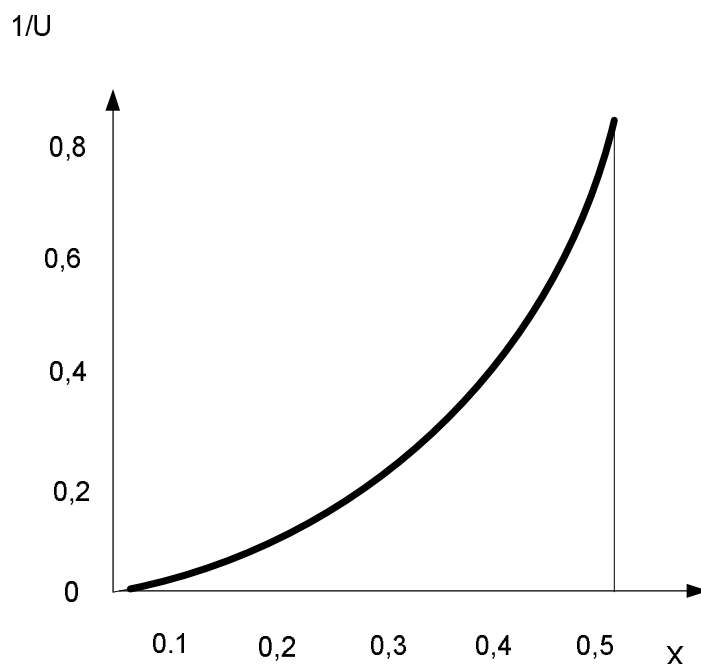


Рис 2.1. Графік для визначення часу контактування

Підрахунок площі дає значення $\tau = 0,12$ с.

Розраховані значення підставляємо в рівняння. Для визначення об'єму каталізатора:

$$V = 0,121,3 \cdot 16000 / 3600 = 0,693 \text{ м}^3.$$

Площа перерізу реактора рівна:

$$S = V / \omega;$$

$$S = \left(\frac{16000}{3600}\right) \cdot \left(\frac{838}{273}\right) \cdot \left(\frac{1}{1,3}\right) = 10,49 \text{ м}^2.$$

Діаметр реактора розраховується за формулою:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} \quad (35)$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 10,49}{3,14}} = 3,66 \text{ м.}$$

$$D = 3,66 \text{ м.}$$

Висота шару каталізатора:

$$h = x/S; \quad h = 0,693/10,49 = 0,066 \text{ м.}$$

2.2. Розрахунки високотемпературної конверсії в процесах синтезу аміаку

Для розрахунку приймаємо, що продуктивність агрегату синтезу аміаку складає 1450 т/добу.

Склад газу на виході із конвертора другого ступеня:

Компонент	вологий газ		сухий газ	
	м ³	об, %	м ³	об, %
CO ₂	18,28	11,12	18,28	16,48
CO	2,06	1,25	2,06	1,85
H ₂	67,18	40,86	67,18	60,56
N ₂	22,78	13,85	22,78	20,53
Ar	0,33	0,20	0,33	0,30
CH ₄	0,30	0,19	0,30	0,28
H ₂ O	53,49	32,53	—	—
Всього	164,44	100	110,95	100

Продуктивність агрегату синтезу аміаку за годину становить:

$$1450/24 = 60,417 \text{ т/год.}$$

За реакцією синтезу аміаку на 1 т аміаку необхідно затратити такий об'єм азото-водневої суміші (АВС):

$$\frac{4 \cdot 22,4 \cdot 100}{17 \cdot 2} = 2635 \text{ м}^3$$

З урахуванням 5 відсотків втрат витрата АВС на 1 т аміаку становитиме 2766,75 м³. Значить, всього АВС необхідно затратити за 1 годину:

$$60,417 \cdot 2766,75 = 167158,7 \text{ м}^3.$$

При очистці сухого конвертованого газу від двооксиду та оксиду вуглецю із 100 м³ газу буде видалено CO₂ і CO:

$$16,48 + 1,85 = 18,33 \text{ м}^3.$$

Приймаючи втрати при очистці АВС 1 м³, знаходимо, що із 100 м³ сухого конвертованого газу буде отримано

$$100 - 18,33 - 1 = 80,67 \text{ м}^3 \text{ АВС.}$$

Для отримання 100 сухого конвертованого газу необхідно подати на конверсію газу:

$$\frac{100}{110,95} \cdot 100 = 90,13 \text{ м}^3$$

де 100 м^3 — кількість сухого газу, що поступає на конверсію;
 $110,95 \text{ м}^3$ — кількість сухого конвертованого газу.

Таким чином сухого конвертованого газу необхідно отримати:

$$\frac{167158,7 \cdot 100}{80,67} = 207212,9 \text{ м}^3$$

Для цього на конверсію СО необхідно подати таку кількість сухого газу за 1 годину:

$$207212,9 \cdot 0,9013 = 186762,4 \text{ м}^3 / \text{год.}$$

або $295831,6 \text{ м}^3 / \text{год.}$ вологого газу при співвідношенні

$$\text{пара:газ} = 0,584.$$

Газ на перший ступінь конверсії надходить з температурою $380 \text{ }^\circ\text{C}$ та виходить з температурою $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Середньо-логарифмічна різниця температур становить:

$$\frac{450 - 380}{2,31 \cdot \lg \frac{450}{380}} = 413 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Об'єм паро-газової суміші, яка проходить через конвертор першого ступеня при тиску $3,13 \text{ МПа}$ та температурі $413 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює:

$$\frac{295831,6 \cdot (273 + 413) \cdot 0,1}{273 \cdot 3,13} = 23750 \text{ м}^3 / \text{год.}$$

або

$$23750 / 3600 = 6,60 \text{ м}^3 / \text{с.}$$

Для високотемпературної конверсії застосовують залізо-хромовий каталізатор типу СТК. Об'ємна швидкість такого каталізатора при нормальних умовах становить 2500 год^{-1}

Тривалість контактування визначаємо за формулою:

$$\tau = \frac{\mu \cdot P \cdot 273 \cdot 3600}{T \cdot W (n+1)}, \quad (36)$$

де μ — частка вільного об'єму каталізатора дорівнює 0,45...0,5; $W = 2500 \text{ год.}^{-1}$ — об'ємна швидкість сухого газу; $P = 3,13 \text{ МПа}$ — тиск, при якому здійснюється конверсія на першому ступені; $T = 413 \text{ }^\circ\text{C}$ — середньо логарифмічна різниця температур.

$$\tau = \frac{0,47 \cdot 3,13 \cdot 273 \cdot 3600}{(413 + 273) \cdot 0,1 \cdot 2500 (0,584 + 1)} = 5,3 \approx 6 \text{ с.}$$

Об'єм каталізатора визначаємо за формулою:

$$V_{\text{кат}} = V \cdot \tau \cdot c = 6,6 \cdot 6 \cdot 1,75 = 69,3 \text{ м}^3$$

де $V = 6,6 \text{ м}^3/\text{с}$ — секундний об'єм газової суміші при нормальних умовах; $c = 1,5...2$ — коефіцієнт запасу, враховуючи старіння каталізатора.

Приймаємо $c = 1,75$.

Приймаючи діаметр конвертора 5000 мм отримаємо висоту шару каталізатора:

$$H_1 = \frac{69,3}{0,785 \cdot 5^2} = 3,54 \text{ м}$$

Газ на другий ступінь конверсії надходить з температурою $205 \text{ }^\circ\text{C}$ та виходить з температурою $220 \text{ }^\circ\text{C}$.

Середньо-логарифмічна різниця температур становить:

$$\frac{220 - 205}{2,31 \cdot \lg \frac{220}{205}} = 212 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Кількість паро-газової суміші, що знаходить на другий ступінь конверсії становить:

$$\frac{186762,4}{100} (4,877 + 2,434) = 13709,9 \text{ кг-моль,}$$

де 4,877 кг-моль — кількість сухого газу; 2,434 кг-моль — кількість пари.

Об'єм паро-газової суміші, яка проходить через конвертор другого ступеня при тиску 3,1 МПа та температурі 212 °С дорівнює:

$$\frac{13709,9 \cdot 22,4 \cdot (273 + 212) \cdot 0,1}{273 \cdot 3,1} = 17599,5 \text{ м}^3/\text{год.}$$

або

$$17599,5/3600 = 4,89 \text{ м}^3/\text{с}$$

Для низькотемпературної конверсії застосовують мідно - цинкові каталізатори типу НТК. Об'ємна швидкість при нормальних умовах становить 2800 год.⁻¹

Тривалість контактування визначаємо за формулою:

$$\tau = \frac{\mu \cdot P \cdot 273 \cdot 3600}{T \cdot W (n+1)}, \quad (37)$$

де μ — частка вільного об'єму каталізатора дорівнює 0,45...0,5; $W = 2800 \text{ год.}^{-1}$ — об'ємна швидкість сухого газу; $P = 3,1 \text{ МПа}$ — тиск, при якому здійснюється конверсія на другій ступені; $T = 212 \text{ °С}$ — середньо логарифмічна різниця температур.

$$\tau = \frac{0,5 \cdot 3,1 \cdot 273 \cdot 3600}{(212 + 273) \cdot 0,1 \cdot 2800 (0,505 + 1)} = 7,2 \approx 8 \text{ с}$$

Об'єм каталізатора визначаємо за формулою:

$$V_{\text{кат}} = V \cdot \tau \cdot c = 8 \cdot 1,75 \cdot 4,89 = 68,44 \text{ м}^3$$

де $V = 4,89$ — секундний об'єм газової суміші при нормальних умовах, м³/с; $c = 1,5...2$ — коефіцієнт запасу, враховуючи старіння каталізатора.

Приймаємо $c = 1,75$.

Приймаючи діаметр конвертора 5000 мм, отримаємо висоту шару каталізатора:

$$H_1 = \frac{68,44}{0,785 \cdot 5^2} = 3,49 \text{ м.}$$

Визначимо припустиму фіктивну швидкість у конвертері за формулою:

$$\omega_g = \sqrt{0,0167 \cdot \rho_{\text{нас.}} \cdot d_e \cdot q / \rho_{\Gamma}} \quad (38)$$

де $\rho_{\text{нас.}}$ — насипна щільність каталізатора, кг/м^3 ; d_e — еквівалентний діаметр часток, м; ρ_{Γ} — щільність газу, кг/м^3 .

Розрахунок ведемо по вихідному газу:

$$\rho_{\Gamma} = \rho_0 \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} \quad (39)$$

де ρ_0 — густина газу при нормальних умовах, кг/м^3 ; P_0 , T_0 — тиск та температура при нормальних умовах; P , T — робочий тиск та температура; $P=3,17$ МПа з обліком нормальних умов; $T=900+273=1173$ К з обліком нормальних умов.

$$\rho_0 = \frac{M_{\Gamma}}{22,4} \quad (40)$$

де M_{Γ} — мольна маса газу, кг/кмоль

$$M_{\Gamma} = \sum Y_i M_i \quad (41)$$

де Y_i — об'ємна частка компонентів газу; M_i — мольні маси компонентів газової суміші, кг/кмоль .

$$M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ кг/кмоль}; M_{\text{CO}} = 28 \text{ кг/кмоль}; M_{\text{H}_2} = 2 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_{\text{CH}_4} = 16 \text{ кг/кмоль}; M_{\text{N}_2} = 28 \text{ кг/кмоль}; M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ кг/кмоль}.$$

$$M_{\Gamma} = 0,1257 \cdot 44 + 0,0106 \cdot 28 + 0,4673 \cdot 2 + 0,0023 \cdot 16 + \\ + 0,0078 \cdot 28 + 0,5212 \cdot 18 = 16,4 \text{ кг/кмоль}.$$

Тоді:
$$\rho_0 = \frac{16,4}{22,4} = 0,73 \text{ кг/м}^3;$$

$$\rho_{\Gamma} = 0,73 \cdot \frac{3,17}{0,1013} \cdot \frac{273}{1173} = 5,31 \text{ кг/м}^3.$$

Насипна щільність каталізатора:

$$\rho_{\text{H}} = 1200 \text{ кг/м}^3$$

Каталізатор використовується у вигляді таблеток із розміром 15×15 мм. Тоді еквівалентний діаметр таблеток дорівнює:

$$d_e = d_4 \cdot \Phi \quad (42)$$

де d_4 — діаметр еквівалентної кулі, м; Φ — фактор форми часток.

$$\frac{\pi d_4^3}{6} = \frac{\pi d^2}{4} h . \quad (43)$$

де $h = d = 15$ мм.

Тоді:
$$d_4 = d \sqrt[3]{\frac{3}{2}} = 15 \sqrt[3]{\frac{3}{2}} = 17,17 \text{ м.}$$

Фактор форми дорівнює:

$$\Phi = \frac{F_{\text{ш}}}{F} , \quad (44)$$

де $F_{\text{ш}}$ — поверхня шару, що має той же об'єм, що і дана частка з поверхнею F , м².

$$F_{\text{ш}} = 4\pi \frac{d_4^2}{4} = \pi d_4^2 = 3,14 \cdot 17,17^2 = 926,17 \text{ мм}^2,$$

$$F = \pi d \cdot \left(\frac{d}{2} + h\right) = \pi \cdot \frac{3}{2} d^2 = 3,14 \cdot \frac{3}{2} \cdot 15^2 = 1060,29 \text{ мм}^2,$$

$$\Phi = 926,17 / 1060,29 = 0,8735.$$

Звідси
$$d_e = 0,8735 \cdot 17,17 = 15 \text{ мм}$$

Тоді припустима фіктивна швидкість буде:

$$\omega_{\text{ф}} = \sqrt{0,0167 \cdot 1200 \cdot 15 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81 / 5,31} = 0,8 \text{ м/с}$$

Прийmemo дійсну швидкість газу:

$$\omega = 0,8 \text{ м/г.}$$

Діаметр апарату визначимо із рівняння:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V_p}{\pi \cdot \omega}} , \quad (45)$$

де V_p — витрата газу при робочих умовах, м³/с.

$$V_p = V_0 \frac{P_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0} , \quad (46)$$

де V_0 — витрата газу при нормальних умовах, м³/с.

$$V_0 = \frac{V_{\text{с.г.}} \cdot V'_{\text{вл.г.}}}{100} \quad (47)$$

де $V_{\text{с.г.}}$ — витрата сухого газу на вході в конвертер, $\text{м}^3/\text{с}$; $V'_{\text{вл.г.}}$ — питома витрата вологого газу на виході з конвертера, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

$$V_{\text{с.г.}} = 110000 \text{ нм}^3/\text{год}$$

$$V'_{\text{вл.г.}} = 191,07 \text{ м}^3 / 100 \text{ м}^3 \text{ с.г.}$$

$$V_0 = \frac{110000 \cdot 191,07}{100} = 210177 \text{ нм}^3/\text{час}$$

Тоді

$$V_p = \frac{210177}{3600} \cdot \frac{0,1013}{3,17} \cdot \frac{1173}{273} = 8,713 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Звідси діаметр прохідного перерізу:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 8,713}{3,14 \cdot 0,8}} = 3,724 \text{ м}.$$

Прийmemo $D = 3730 \text{ мм}$.

Розрахунок об'єму каталізатора. Об'єм каталізатору розраховуємо виходячи з об'ємної швидкості сухого газу на вході в конвертор.

$$V_{\text{кат.}} = \frac{V_{\text{с.г.}}}{V_{\text{об.}}} \cdot \varphi \quad (48)$$

де $V_{\text{с.г.}}$ — витрата сухого газу, $\text{нм}^3/\text{год}$; $V_{\text{об.}}$ — питома об'ємна витрата газу, $\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$; φ — коефіцієнт запасу; $\varphi = 1,05$; $V_{\text{об.}} = 3600 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{год}$.

Тоді

$$V_{\text{кат.}} = \frac{110000}{3600} \cdot 1,05 = 32 \text{ м}^3.$$

Розрахунок висоти прошарку каталізатора. Висоту прошарку каталізатору визначаємо за формулою:

$$H_k = \frac{V_{\text{кат.}}}{S} \quad (49)$$

де S — площа поперечного перерізу конвертора, м^2 .

$$S = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 3,73^2}{4} = 10,927 \text{ м}^2.$$

Тоді

$$H_k = \frac{32}{10,927} = 2,930 \text{ м}.$$

Це висота прошарку нікелевого каталізатора.

Обсяг прошарку алюмохромового каталізатору дорівнює $V_{Al} = 6,7 \text{ м}^3$, тоді висота прошарку алюмохромового каталізатору дорівнює:

$$H_{Al} = \frac{V_{Al}}{S} = \frac{6,7}{10,927} = 0,61 \text{ м}. \quad (50)$$

Розрахунок кількості теплоти, яка виділяється при відновленні каталізатору. Такий розрахунок виконаємо на прикладі низькотемпературної конверсії СО. Припустимо, що будь-яка точка в шарі, каталізатор і газ мають ту саму температуру.

Обсяг каталізатора 30 м^3 (27 т).

Об'ємна швидкість 600 год^{-1} .

Температура на вході $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Потік газу $18000 \text{ нм}^3/\text{год}$.

Відновлений газ містить 1 % водню в азоті. Подача водню дорівнює $6 \text{ нм}^3/(\text{год} \cdot \text{м}^3)$, а каталізатора відповідно $180 \text{ нм}^3/\text{год}$., що відповідає $8,025 \text{ кмоль/год}$. Він буде відновлювати $8,025 \text{ кмоль}$ CuO , тобто 638 кг CuO . Каталізатор містить 34 % CuO , 638 кг CuO міститься в 1880 кг каталізатора.

Кількість тепла, що виділяється за годину дорівнює

$$358,2 \cdot 1880 = 6,75 \cdot 10^5 \text{ кДж}.$$

Якщо збільшення температури є ΔT , то, використовуючи теплоємності (табл. 2.5) з довідника [48], одержуємо:

$$(1800 \cdot 1,34 \cdot \Delta T) + (1880 \cdot 0,71 \Delta T) = 6,75 \cdot 10^5.$$

$$24134 \cdot \Delta T + 1337 \cdot \Delta T = 6,75 \cdot 10^5.$$

$$\Delta T = 26,5 \text{ }^\circ\text{C},$$

тобто збільшення температури складає приблизно $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

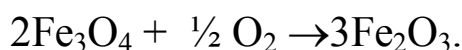
Відновний газ містить 10 % водню в азоті. Подача водню склала $60 \text{ нм}^3/(\text{год} \cdot \text{м}^3)$, що дорівнює $1800 \text{ нм}^3/\text{год}$. Виділена теплота складає $6,75 \cdot 10^6 \text{ кДж/год}$.

Таблиця 2.5. Теплоємність газової суміші

Точки	Теплоємність C_p , кДж/(нм ³ ·град) при температурі, °С								
	100	200	300	400	500	600	700	800	1000
1	1,46	1,51	1,55	1,55	1,59	1,59	1,63	1,63	1,68
2	1,42	1,46	1,46	1,46	1,51	1,51	1,51	1,55	1,59
3	1,46	1,46	1,46	1,51	1,55	1,55	1,55	1,58	1,59
4	1,46	1,46	1,51	1,55	1,55	1,55	1,58	1,59	1,59
5	1,30	1,30	1,34	1,34	1,34	1,38	1,38	1,46	1,59
6	1,30	1,30	1,34	1,34	1,34	1,38	1,38	1,41	1,46
7	1,30	1,30	1,34	1,34	1,34	1,38	1,38	1,41	1,55
8	1,34	1,43	1,45	1,46	1,55	1,57	1,60	1,62	1,76

Розрахунок процесу окислювання каталізаторів. Високотемпературний каталізатор конверсії СО.

Окислювання повітрям при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, об'ємній швидкості 500 год^{-1} кисню. Кількість кисню, що подається на 1 м^3 каталізатора, дорівнює $10^5 \text{ м}^3/\text{год}$. або $4,47 \text{ кмоль/год}$.



Необхідна кількість кисню для окислення $1/6$ моль на 1 моль завантаженого Fe_2O_3 .

1 м^3 каталізатора містить $6,76 \text{ кмоль Fe}_2\text{O}_3$.

Потреба в кисні складе $6,76/6 = 1,13 \text{ кмоль/м}^3$.

Отже, подача кисню перевищує стехіометричні вимоги. Теплота, що виділена при окисленні (табл. 4.8) = 1437 кДж/кг .

$$1437 \cdot 1300 = 18,69 \cdot 10^5 \text{ кДж}.$$

Теплові ефекти окислення каталізаторів надано в табл. 2.6.

Таблиця 2.6. Теплові ефекти окислення каталізаторів

Процес	Призначення	ΔH , кДж/кг
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$; $C + O_2 \rightarrow CO_2$	Для видалення 1 % C з 1 кг каталізатора	-46,1 -328,5
$CoS + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CoO + SO_2$	Для видалення 1 % S з 1 кг каталізатора	-139, 1
$Ni + H_2O \rightarrow NiO + H_2$	Для окислення з парою (і відновлення)	Незначний
$2Fe_3O_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 3 Fe_2O_3$	Для окислення 1 кг каталізатора	-1374,17
Низькотемпературна конверсія CO: $Cu + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CuO$	Для окислення 1 кг каталізатора	-691,35
Метанування: $Ni + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow O_2 + NiO$	Для окислення 1 кг каталізатора	-687,16
$3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4$	Для окислення 1 кг каталізатора	-3875,75

Використовуємо значення теплоємностей:

$$(500 \cdot 0,33 \cdot \Delta T) + (1300 \cdot 0,2 \cdot \Delta T) = 4,46 \cdot 10^5 (165 + 260),$$

$$\Delta T = 4,46 \cdot 10^5.$$

$$\Delta T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Зростання температури отриманого при відновленні високо-температурного каталізатора конверсії CO досить, щоб нагріти каталізатор, принаймні, до червоного жару і, можливо, навіть розплавити його.

Окислювання азотом, що містить 1 % кисню, при об'ємній швидкості 500 год^{-1} . Кількість кисню, що подається на 1 м^3 каталізатора дорівнює $5 \text{ м}^3/\text{год}$. або $0,223 \text{ кмоль}/\text{год}$.

Потреба в кисні для повного окислювання $= 1,13 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

Отже, кількість теплоти, яка виділяється за годину, дорівнює

$$1437 \cdot 0,223 : 1,13 = 273,7 \text{ кДж}/\text{кг}$$

завантаження дорівнює $3,69 \cdot 10^5 \text{ кДж}/\text{м}^3$ відповідно до розрахунку

$$(500 \cdot 1,38 \cdot \Delta T) + (1300 \cdot 0,84 \cdot \Delta T) = 3,69 \cdot 10^5,$$

$$\Delta T = 200 \text{ }^\circ\text{C} \text{ в } 1 \text{ год}.$$

Така швидкість нагрівання буде спостерігатися доти, поки окислення не буде закінчено. У таких умовах повне окислення займе близько 5 год.

Повний аналіз проблем, пов'язаних з окисленням (чи відновленням) каталізатору, може бути зроблений тільки в тому випадку, якщо відома швидкість реакції. У наступному прикладі обчислення було виконано за даними, використаними у попередньому прикладі. Він приводиться як застереження проти несправедливого припущення, що зростання температури в шарі не може перевищувати адіабатичну температуру, обумовлену реакцією.

Розглянемо шар з 10 м^3 каталізатора Fe_3O_4 , розділеного на десять рівних частин. Він буде окислятися $10\,000 \text{ нм}^3/\text{год.}$ азоту, що містить 1 % кисню. На основі кінетичних даних було зроблене припущення, що 50 % кисню, що входить у кожен частину, буде використовуватися в цій частині доти, поки каталізатор цілком не окислиться (не існує інформації, що підтверджувала б це допущення; цей приклад демонструє гіпотетичний випадок).

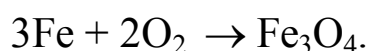
Протягом 15 хв. перша частина стане наполовину окисленою, що підвищить температуру газу і каталізатора до $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Гарячий газ, що залишає першу частину, буде нагрівати каталізатор у другій частині на $150 \text{ }^\circ\text{C}$, і реакція в цій частині підвищить температуру каталізатора ще на $100 \text{ }^\circ\text{C}$, тобто усього на $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Процес просувається в напрямку до низу конвертора. У наступні 15 хв. холодний газ, що входить у першу частину, буде нагріватися на $50 \text{ }^\circ\text{C}$ гарячим каталізатором і ще на $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в результаті реакцій. Знову процес просувається через шар. Загальна картина температур у шарі в наступні п'ятнадцяти хвилинні інтервали показана у приведеній нижче таблиці. Адіабатичне збільшення температури в результаті повної реакції Fe_3O_4 із сумішшю, що містить 1 % кисню, складає $407 \text{ }^\circ\text{C}$. Проте, за 2 год. температура підніметься до $730 \text{ }^\circ\text{C}$. Розподіл температури каталізатора між шарів по секціях надано в табл. 2.7.

Таблиця 2.7. Розподіл температури по секціях

Час, год.	Температура, °С, у секціях шару									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
¼	200	250	240	200	170	120	90	60	40	30
½	250	350	370	350	320	270	220	180	150	120
¾	60	350	460	420	380	330	380	330	280	240
1	15	100	390	510	550	550	510	480	430	380
1¼	4	30	110	400	540	590	600	575	540	500
1½	1	7	30	90	410	600	650	660	640	620
1¾	—	2	9	29	120	440	640	710	720	710
2	—	—	2	9	37	138	470	630	700	730
2¼	—	—	—	2	11	43	150	470	630	700

Каталізатор синтезу аміаку. Окислення сумішшю, що містить 1 % кисню в азоті, при об'ємній швидкості 500 год⁻¹.

Подача кисню на 1 м³ каталізатора складає 0,223 кмоль/год.



Потреба в кисні складе 21 кмоль.

Подача кисню в кількості 0,223 кмоль/год. лімітує швидкість виділення тепла. Кількість тепла, що виділяється за годину складає:

$$3876 \cdot 0,223 : 21 = 41,19 \text{ кДж/кг}$$

завантаженого каталізатора або $1,131 \cdot 10^5$ кДж/м³ завантаженого каталізатора. Якщо збільшення температури є ΔT , то, використовуючи дані по теплоємності одержимо:

$$(500 \cdot 1,383 \cdot \Delta T) + (2750 \cdot 0,880 \cdot \Delta T) = 1,131 \cdot 10^5 \text{ кДж/год.}$$

$$\Delta T = 40 \text{ °С за 1 год.}$$

ПРИКЛАД 3. Розрахунок об'єму залізохромового каталізатору.

Визначити необхідний об'єм та продуктивність залізохромового каталізатору за 1 годину для конверсії 10000 м³ сухого напівводного газу, який містить 35 % СО, якщо об'ємна швид-

кість — $350 \text{ м}^3/\text{м}^3$ каталізатору. Температура конверсії $430 \text{ }^\circ\text{C}$; тиск $P = 0,1 \text{ МПа}$; ступінь конверсії — 80% , відношення об'ємів пара : газ $n = 1$, частка вільного об'єму каталізатору $M = 0,47$. Принципова конструкція конвертору показана на рис. 2.1. Конвертор має такі розміри: внутрішній діаметр $3,8 \text{ м}$; висота $24,57 \text{ м}$; об'єм каталізатору $90,6 \text{ м}^3$. Потужність конвертора по сухому газу в конверторі 2200 год^{-1} .

РОЗРАХУНОК

Продуктивність каталізатору в конверторі визначається за формулою :

$$Z = \frac{\mu \cdot \rho \cdot 273 \cdot 3600}{C + T} \cdot \frac{C_{\text{CO}} \cdot \alpha}{100 \cdot (n + 1)}, \quad (51)$$

де μ — частка вільного об'єму каталізатора; T — температура, К; C_{CO} — концентрація СО в початковому сухому газі, % об'єм. α — відношення об'ємів пара:газ; n — відношення об'ємів пара:газ; τ — час контактування, с.; C — коефіцієнт запасу, який дорівнює 2, враховуючи втрати каталізатору

$$Z = \frac{0,47 \cdot 100 \cdot 273 \cdot 3600 \cdot 35 \cdot 0,8}{0,94 \cdot (273 + 430) \cdot 2 \cdot 100 \cdot (1 + 1)} = 49 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год}),$$

Час контактування розраховуємо за формулою:

$$\tau = \frac{\mu \cdot \rho \cdot 273 \cdot 3600}{T \cdot W \cdot (n + 1)}, \quad (52)$$

де W — об'ємна швидкість газу.

Тоді:

$$\tau = \frac{0,47 \cdot 1 \cdot 273 \cdot 3600}{(273 + 430) \cdot 350 \cdot (1 + 1)} = 0,94 \text{ с.}$$

Об'єм каталізатору визначається за формулою:

$$V_k = V_c \cdot \tau \cdot C,$$

де V_c — секундний об'єм газової суміші при нормальних умовах, м/с; C — коефіцієнт запасу у зв'язку з поступовим старінням каталізатору, він дорівнює 1,5...2;

Секундний об'єм газової суміші дорівнює:

$$V_c = \frac{10000}{3600} = 2,78 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Підставляючи знайдені значення у формулу, отримуємо:

$$V_k = 2,78 \cdot 0,94 \cdot 2 = 5,22 \text{ м}^3.$$

ПРИКЛАД 4. Розрахунок установки для виробництва каталізатору конверсії оксиду вуглеводню.

Виконати розрахунок установки для виробництва каталізатору конверсії CO. Склад готового залізохромового каталізатору (% мас.): $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 90$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 7,3$; $\text{SO}_3 = 0,35$; $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2 = 2,35$.

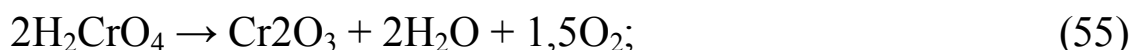
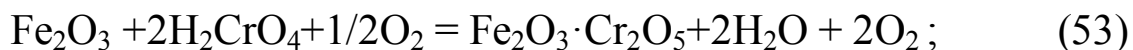
РОЗРАХУНОК

Розрахунок виконуємо на 1 т каталізатору. Відповідно умові міститься компонентів кг: $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 900$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 73$; $\text{SO}_3 = 3,5$;

$$\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2 = 23,5.$$

Розрахунок витратних коефіцієнтів:

Через те, що для отримання Cr_2O_3 застосовується 99 %-вий хромовий ангідрид, розрахуємо скільки його потрібно для отримання 70 кг Cr_2O_3 у готовому каталізаторі згідно рівнянню реакцій:



$$G_{\text{CrO}_3} = \frac{2 \cdot 100 \cdot 73}{152} = 96 \text{ кг}.$$

де 100 — молекулярна маса CrO_3 , кг; 152 — молекулярна маса Cr_2O_3 , кг; 73 — вміст Cr_2O_3 у готовому каталізаторі, кг. Тоді витрата 99 %-вого Cr_2O_3 складе:

$$\frac{100 \cdot 96}{99} = 97 \text{ кг.}$$

Розрахуємо необхідну кількість FeSO_4 , гідратованого сімома молекулами води ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). У результаті взаємодії розчинів FeSO_4 і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ утворюється осад FeCO_3 , який при прожарюванні розпадається до Fe_2O_3 .



Розрахуємо кількість FeCO_3 необхідну для утворення 900 кг Fe_2O_3 :

$$G_{\text{FeCO}_3} = \frac{2 \cdot 116 \cdot 900}{160} = 1305 \text{ кг.}$$

де 900 — вміст Fe_2O_3 у готовому каталізаторі, кг; 160 — молекулярна маса Fe_2O_3 .

Для отримання 1305 кг FeCO_3 відповідно реакції потрібно FeSO_4 :

$$G_{\text{FeSO}_4} = \frac{152 \cdot 1305}{116} = 1710 \text{ кг,}$$

де 152 — молекулярна маса FeSO_4 ; 1305 — кількість FeCO_3 , кг; 116 — молекулярна маса FeCO_3 .

Оскільки початковою сировиною для отримання FeCO_3 є $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, його витрата складе:

$$G_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{1710 \cdot 278}{152} = 3127,5 \text{ кг,}$$

де 1710 — кількість FeCO_3 , кг; 278 — молекулярна маса $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

У виробництві каталізатору використовується 53 %-вий розчин FeSO_4 , отож його витратиться:

$$G = \frac{100 \cdot 1710}{53} = 3226,4 \text{ кг.}$$

Розрахуємо кількість $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, яка необхідна для осадження заліза:

$$G_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = \frac{1305 \cdot 96}{116} = 1080 \text{ кг.}$$

де 90 — молекулярна маса $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Теоретичні видаткові коефіцієнти сировини на 1 т каталізатору без обліку витрат будуть наступними, кг: $\text{CrO}_3 \sim 97$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 3226,4; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — 1080. Тоді практичні видаткові коефіцієнти на 1 т готового каталізатору приймаються наступними, кг: CrO_3 — 99; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 3450; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — 1450.

Матеріальний розрахунок по стадіям

Розчинення FeSO_4 . Кількість FeSO_4 яка міститься в 3450 кг $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ складе:

$$G_{\text{FeSO}_4} = \frac{3450 \cdot 152}{278} = 1886,3 \text{ кг.}$$

З 1886,3 кг FeSO_4 20 %-го розчину вийде:

$$\frac{100 \cdot 1886,3}{20} = 9432 \text{ кг.}$$

Кількість води, необхідної для виготовлення такої кількості 20 %-го розчину дорівнює

$$9432 - 3450 = 5982 \text{ кг.}$$

Згідно практичним даним, при фільтрації 20 %-го розчину FeSO_4 витрати його складуть 186 кг на 1 т каталізатору, які потім поповнюються каталізаторним дріб'язком. Виходячи з цього, фільтрованого розчину FeSO_4 буде:

$$9432 - 186 = 9246 \text{ кг.}$$

Розведення розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Визначаємо кількість 13 %-го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ отриманого з 1450 кг $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:

$$G = \frac{100 \cdot 1450}{13} = 11154 \text{ кг.}$$

Для виготовлення 13 %-го розчину знадобиться води:

$$11154 - 1450 = 9704 \text{ кг.}$$

Відповідно промисловим умовам витрата NH_3 при розведенні знижуються до 10 кг на 1 т каталізатору, тоді $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ зменшиться до 11144 кг.

Осадження заліза у вигляді карбонату. Визначимо кількість суспензії, утвореної при осадженні 20 %-го розчину FeSO_4 13 %-вим розчином $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:

$$G_c = 9246 + 3144 = 20390 \text{ кг.}$$

Згущення отриманої пульпи. Визначаємо кількість пульпи FeCO_3 , якщо відомо, що вона складає 30 % від цієї кількості суспензії:

$$G_{\text{FeCO}_3} = \frac{20390 \cdot 30}{100} = 6117 \text{ кг.}$$

Освітленого розчину в результаті згущення утворюється

$$20390 - 6117 = 14273 \text{ кг.}$$

Первісне фільтрування. У результаті фільтрування відділяється 60 % пастоподібної FeCO_3 , що складає:

$$\frac{6117 \cdot 60}{100} = 3670,2 \text{ кг.}$$

Для промивки використовується 3000 кг води, тоді всього на фільтрування подається пульпи:

$$6117 + 3000 = 9117 \text{ кг.}$$

При цьому маточного розчину буде:

$$9117 - 3670,2 = 5446,8 \text{ кг.}$$

Репульнація пасти. Визначимо кількість 15,4 %-вої суспензії FeCO_3 , яка утворюється з 3670 кг, тобто з пасти FeCO_3

$$G_{\text{FeCO}_3} = \frac{3670,2 \cdot 100}{15,4} = 23833 \text{ кг.}$$

Води у цьому випадку знадобиться:

$$23833 - 3670,2 = 20162,8 \text{ кг.}$$

Повторне фільтрування. Розрахуємо кількість пасти, якщо відомо, що в пасті міститься 63,5 % FeCO_3 .

$$G_{\text{FeCO}_3} = \frac{23833 \cdot 8,7}{100} = 2074 \text{ кг.}$$

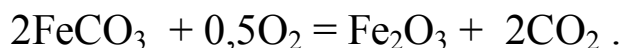
Сушка FeCO_3 . Приймаємо вихідні параметри: початкова вологість $W_1 = 20 \%$; кінцева вологість $W_2 = 0,5 \%$. Тоді кількість FeCO_3 , яка виходить з сушильного барабану, складає:

$$\frac{2074 \cdot (100 - 20)}{100 - 0,5} = 1667,3 \text{ кг.}$$

Отже, кількість води, видаленої за рахунок сушки, буде:

$$2074 - 1337,5 = 406,5 \text{ кг.}$$

Прожарювання FeCO_3 . При прожарюванні відбувається реакція:



Визначаємо кількість Fe_2O_3 , яке утворюється при пропіканні Fe_2O_3 у прожарювальному барабані:

$$G_{\text{FeCO}_3} = \frac{1667,5 \cdot 160}{2 \cdot 116} = 1150 \text{ кг.}$$

де 116 — молекулярна маса FeCO_3 ; 160 — молекулярна маса Fe_2O_3 .

Тоді кількість 100 %-ї Fe_2O_3 складе

$$1150 \cdot 0,86 = 989 \text{ кг,}$$

де 0,86 — вміст основного компоненту в Fe_2O_3 .

Розчинення хромового ангідриду. Визначаємо кількість розчину хромової кислоти концентрації 300 г/л, яка утворюється при розчиненні 99,0 кг CrO_3 :

$$G_{\text{H}_2\text{CrO}_4} = \frac{99 \cdot 1000}{300} = 330 \text{ кг.}$$

У цій кількості розчину міститься води: $330 - 99 = 231$ кг.

Змішування та формування каталізаторної маси. Загальна кількість каталізаторної маси: Fe_2O_3 — 989 кг; H_2CrO_4 — 330 кг; каталізаторного пилу — 49 кг. Разом: 1368 кг.

Пров'ялювання каталізаторної маси. При природній усушці з практичних даних, звичайно вилучається 5,0 кг води. Тоді формованої каталізаторної маси буде:

$$1368 - 5 = 1363 \text{ кг.}$$

Прожарювання формованої каталізаторної маси. Визначаємо кількість готового залізо-хромового каталізатору, що утво-

рюється з 1363 кг каталізаторної маси, яка протікає у прожарювальній печі:

$$G_{\text{кат}} = \frac{1363 \cdot 312}{396} = 1074 \text{ кг.}$$

де 312 — молекулярна маса Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ; 396 — молекулярна маса $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{CrO}_4$.

Для пропикання каталізатору витрачається топковий газ наступного складу (об. %): H_2 — 70; CH_4 — 7; N_2 — 20; Ar — 3.

Кількість кисню, яка необхідна для створення окислюючого середовища при пропиканні каталізаторної маси, складає:

$$G_{\text{O}_2} = \frac{1363 \cdot 16 \cdot 22,4}{396 \cdot 32} = 38,6 \text{ м}^3.$$

де 16 — атомна маса O_2 ; 22,4 ~ об'єм 1 кг-моль газу, постійна Авагадро.

Загальна кількість повітря:

$$38,6 + 145,2 = 183,8 \text{ м}^3.$$

Дроблення, просів і затарювання каталізатору. При дробленні втрати складають 6 кг на 1 т каталізатору, такі ж втрати приймаємо й при затарюванні. Із каталізаторним пилом вийде 62 кг. Тоді кількість готового залізохромового каталізатору складає:

$$1074 - (6 + 6 + 62) = 1000 \text{ кг.}$$

Розрахунок реактору. Відповідно до практичних умов для повного осадження FeSO_3 приймаємо наступні початкові данні:

кількість 20 %-го розчину FeSO_4 ,	
який залитий у реактор (G_1)	6 м ³ /т;
кількість 13 %-го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	11 м ³ /т;
коефіцієнт заповнення апарату, γ	0,8;
термін перебування реакційної маси в реакторі τ_1	0,4 год.
термін підготовки реакційної суміші в реакторі τ_2	0,6 год.
щільність розчину	1,21 т/м ³
діаметр реактора, D	1,4 м.
Продуктивність реактору, G , т/добу	7,0

РОЗРАХУНОК

1. Об'єм реактора розраховується за формулою:

$$V = \frac{(G_1 + G_2) \cdot (\tau_1 + \tau_2) \cdot G}{\gamma}; \quad (58)$$

$$V = \frac{(6 + 11) \cdot (0,4 + 0,6) \cdot 7}{24 \cdot 0,8} = 6,19 \text{ м}^3.$$

Приймаємо, що об'єм реактора становить 7 м.

Отже, при такому об'ємі і $D = 1,4$ м, висота реактора складе:

$$H = \frac{V}{D^2 \cdot 0,785} = \frac{7}{1,96 \cdot 0,785} = 4,5 \text{ м.}$$

Матеріальний розрахунок сушильного барабану. При добовій продуктивності 7 т каталізатору кількість FeCO_3 , яка надходить у сушильний барабан, складе: Краще G'

$$G' = \frac{2074 \cdot 7}{24} = 605 \text{ кг/год.}$$

Виходить з сушильного барабану: Краще G''

$$G'' = 605 \cdot \left(\frac{100 - 20}{100 - 0,5} \right) = 486,4 \text{ кг /год.}$$

де 20 і 0,5 — відповідно початкова і кінцева вологість FeCO_3 .

Кількість виведеної вологи буде дорівнювати:

$$W = 605 \cdot \frac{20 - 0,5}{100 - 0,5} = 118,6 \text{ кг/год.}$$

Результати розрахунку матеріального балансу надано в табл. 2.8.

Таблиця 2.8. Матеріальний баланс сушильного барабану

Прихід, кг		Розхід, кг	
Вологий FeCO_3	605	Сухий FeCO_3	486,4
		Волога	118,6
Разом	605	Разом	605

Для сушки використовується паливний газ такого складу (табл. 2.9.)

Таблиця 2.9. Склад паливного газу

Компоненти	Частка, об. %	d , кг/м ³	G , кг
H ₂	70	0,09	6,3
CH ₄	7	0,72	5,04
N ₂	20	1,25	25,2
Ar	3	1,78	5,34
Разом	100		41,88

Визначаємо кількість компонентів, які містяться в 1 кг газу:

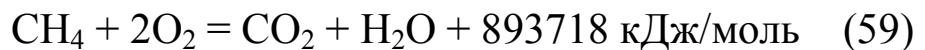
$$G_{\text{H}_2} = \frac{6,3}{41,88} = 0,1504 \text{ кг};$$

$$G_{\text{CH}_4} = \frac{5,04}{41,88} = 0,1203 \text{ кг};$$

$$G_{\text{N}_2} = \frac{25,2}{41,88} = 0,602 \text{ кг};$$

$$G_{\text{Ar}} = \frac{5,34}{41,88} = 0,1275 \text{ кг}.$$

Розрахуємо кількість O₂, необхідну для згоряння 1 кг газу:



$$G_{\text{O}_2} = \frac{0,1203 \cdot 64}{16} = 0,482 \text{ кг}.$$



$$G_{\text{O}_2} = \frac{0,1504 \cdot 32}{4} = 1,2032 \text{ кг}.$$

Всього на спалювання кисню потрібно:

$$G = 1,2032 + 0,482 = 1,6852 \text{ кг O}_2.$$

Приймаючи, що повітря містить 21 % O₂ і 79 % N₂, визначимо кількість N₂:

$$G_{\text{N}_2} = \frac{1,6852 \cdot 79}{21} = 6,34 \text{ кг}.$$

Загальна кількість сухого повітря, необхідна для згоряння 1 кг газу:

$$1,6852 + 6,34 = 8,025 \text{ кг}.$$

Оскільки повітря беруть з надлишком ($a = 1,25$), витрата його складатиме:

$$8,025 \cdot 1,25 = 10,03 \text{ кг.}$$

Вологість повітря при 20°C ($\varphi = 0,7$), $d = 0,01042$ кг/кг. Отже, витрата вологого повітря буде дорівнювати

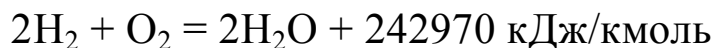
$$10,03 + 0,01042 \cdot 10,03 = 10,13 \text{ кг.}$$

У $10,08$ кг повітря міститься

$$\text{N}_2 : 10,03 \cdot 0,79 = 7,9237 \text{ кг;}$$

$$\text{O}_2 : 10,03 \cdot 0,21 = 2,1063 \text{ кг.}$$

Визначимо кількість викидних газів (на 1 кг газу, що спалюється) за реакцією:



$$G_{\text{CO}_2} = \frac{0,1203 \cdot 44}{16} = 0,3308 \text{ кг;}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,1203 \cdot 2 \cdot 18}{16} = 0,2707 \text{ кг;}$$

$$G = \frac{0,1504 \cdot 2 \cdot 18}{2 \cdot 2} = 1,3536 \text{ кг.}$$

де 44 , 18 , 16 , 2 — відповідно молекулярна маса CO_2 , H_2O , CH_4 та H_2 , кг.

У відхідних газах міститься: CO_2 — $0,3308$ кг;

$$\text{H}_2\text{O} - 0,2707 + 1,3536 + (10,13 - 10,03) = 1,7243 \text{ кг.}$$

де $(10,13 - 10,03)$ — волога, що надходить з повітрям;

$$\text{N}_2 = 7,9237 + 0,602 = 8,5257 \text{ кг.}$$

де $7,9237$ — вміст азоту у повітрі, кг, $0,602$ — вміст азоту в газі, кг;

$$\text{O}_2 - 2,1063 - 1,6852 = 0,4211 \text{ кг;}$$

$$\text{Ar} - 0,1275 \text{ кг.}$$

ПРИКЛАД 5. Розрахунок каталітичного процесу синтезу аміаку.

Визначити потужність 1 м^3 каталізатора синтезу аміаку при умовах: концентрація (%об.) аміаку в кінцевому газі (на виході із реактора), $C_{\text{кін}} = 26,5$, у початковому газі (на вході в реактор), $C_{\text{п}} = 2,7$. Об'ємна швидкість газу $V_{\text{об}} = 45000 \text{ м}^3/(\text{год} \cdot \text{м}^3)$. Каталізатором синтезу аміаку є залізо з активаторами K_2O , Al_2O_3 , SiO_3 , CaO .

Для проведення процесу синтезу аміаку застосовується по-лочна колона, яка являє собою вертикальний апарат, що складається з обечайки високого тиску і насадки. Насадка складається з каталізаторної коробки і теплообмінника. У каталізаторній коробці на перфорованих листах, що виконують роль колосникових ґрат, розміщені три шари каталізатору, байпасні труби і відбійні перегородки. У корпусі теплообмінника розміщено 1285 труб $\varnothing 12,7$, товщина стінки 1,24 мм. Корпуси обох посудин багат шарові з марганцевистої низьколегованої сталі. Каталізаторна коробка виконана зі сталі 08X17H13M3T. Розрахунковий тиск 37 МПа. Розрахункова температура 205 °С. Маса реактору без каталізатору 453 т.

Внутрішній діаметр обечайки в місці розташування каталізаторної коробки складає $d_{\text{вн}} = 2400$ мм. Висота обечайки 22 м, а товщина стінки її дорівнює $d = 250$ мм. Теплообмінник встановлений у верхній частині обечайки, що має внутрішній діаметр 1000 мм при товщині стінки 110 мм і висоті 6,5 м. Між обечайкою і насадкою є зазор, яким зверху вниз проходить потік газу, що подається у колону синтезу. Насадка має теплову ізоляцію. Верхня і нижня частини обечайки зроблені з багат шарової сталі марки 10Г2С1. Кришка і днище колони ковані, зі сталі 22Х3М. Насадка зроблена зі сталей 12Х18Н10Т і 0Х18Н12М2Т. У колоні поміщається 43 м^3 каталізатора. Колона має потужність по аміаку 1360 т/добу.

Синтез аміаку ґрунтується на екзотермічній оберненій реакції: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$, яка проходить із зменшенням об'єму в присут-

ності каталізатора при високому тиску. При оптимальних умовах проведення процесу фактичний вихід аміаку невеликий [$x = 18\text{--}22\%$ об.], тому процес ведуть по циклічній схемі.

РОЗРАХУНОК

Потужність каталізатора в колонні синтезу аміаку визначається за формулою [46, 48]

$$\Pi = 0,771 \cdot x \cdot v_{\text{об}} \cdot \beta, \quad (61)$$

де 0,771 — маса 1 м³ аміаку, кг; x — вихід аміаку, який відповідає його вмісту в азотно-водневій суміші, що виходить із реактора, мольні долі; $v_{\text{об}}$ — об'ємна швидкість газу, м³/(год·м³); β — коефіцієнт, який характеризує зменшення об'єму газу в результаті реакції синтезу.

Вихід аміаку x розраховується по формулі:

$$x = \frac{C_{\text{кін}} + C_{\text{поч}}}{100 + C_{\text{поч}}} \quad (62)$$

де $C_{\text{поч}}$, $C_{\text{кін}}$ — концентрація аміаку на вході та на виході із реактора, % (об.).

$$x = \frac{26,5 - 2,7}{100 + 2,7} = 23,3\% \text{ або } 0,232 \text{ мольн. долі.}$$

коефіцієнт, який характеризує зменшення об'єму аміаку визначається за формулою:

$$\beta = \frac{100 + C_{\text{поч}}}{100 + C_{\text{кін}}} \quad (63)$$

$$\beta = \frac{100 + 2,7}{100 + 26,5} = 0,81.$$

Знайдені значення підставляємо у формулу (61), тоді:

$$\Pi = 0,771 \cdot 0,232 \cdot 4500 \cdot 0,81 = 6500 \text{ кг}/(\text{год} \cdot \text{м}^3).$$

ПРИКЛАД 6. Визначення об'єму каталізатора синтезу аміаку.

Визначити об'єм каталізатора в колоні синтезу, якщо продуктивність реактора 90 т NH₃ на добу, тиск процесу 80 МПа, тем-

пература 480 °С, об'ємна швидкість 50000 м³/(год·м³), ступінь перетворення газу 19 %, вільний об'єм каталізатора 28 %, витрати азотоводневої суміші 2500 м³ на 1 т аміаку.

РОЗРАХУНОК

Об'єм необхідної кількості каталізатора визначається за формулою:

$$V_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{г}}}{V_{\text{об}}}, \quad (64)$$

де $V_{\text{г}}$ — витрати циркуляційного газу, м³/год., $V_{\text{об}}$ — об'ємна швидкість газу, м³/(год·м³),

Витрати циркуляційного газу дорівнюють

$$V = \frac{\Pi \cdot V_{\text{сум}}}{\alpha_{\text{п}}}, \quad (65)$$

де Π — продуктивність колони синтезу, т/год.; $V_{\text{сум}}$ — об'єм азотоводневої суміші, м³/т NH₃; $\alpha_{\text{п}}$ — ступінь перетворення.

$$V = \frac{90 \cdot 2500}{24 \cdot 0,19} = 49342 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Підставляючи знайдене значення в рівняння (64), отримаємо

$$V_{\text{кат}} = \frac{49342}{50000} = 0,97 \text{ м}^3.$$

Для визначення робочих витрат азотоводневої суміші, приведених до нормальних умов синтезу, скористаємося значенням коефіцієнта зрідження азотоводневої суміші

$$f = \frac{P \cdot V_{\text{р}}}{P_0 \cdot V_0}. \quad (66)$$

Значення f в залежності від тиску та температури приведені у довіднику [3].

Для умов даної задачі, тобто при $P = 80$ МПа та $t = 480$ °С, визначається $f = 3,5$. Тоді робочі витрати азотоводневої суміші дорівнюють;

$$V_p = \frac{f \cdot P_0 \cdot V_0}{P},$$

$$V_p = \frac{3,5 \cdot 0,0981 \cdot 50000}{80} = 214,6 \text{ м}^3/\text{год.}$$

2.3. Розрахунок каталізаторів контактного відділення конверсії аміаку у виробництві нітратної кислоти

Каталізатори конверсії аміаку у виробництві нітратної кислоти випускають у вигляді сіток, спіралей, стружки, отриманих при розбризуванні розплаву в охолоджуючу рідину. Наприклад, платинові каталізатори окислення аміаку випускають у вигляді дротяної сітки. Сплави платини з деякими металами платинової групи (Pd, Rh) являються неперевершеними каталізаторами для вибірного окислення аміаку в оксид азоту, їх використовують у вигляді сіток різних розмірів, що дає можливість створити велику поверхню каталізатора в реакторі при відносно невеликих витратах платини. Застосовують сітки з діаметром дроту 0,045...0,09 мм [28, 50].

Велике розповсюдження отримали каталізаторні сітки, які мають склад: сплав № 1, %; Pt = 92,5; Pd = 4,0; Rh = 3,5; сплав № 2, %: Pt = 81,0; Pd = 15,0; Rh = 3,5; Ru = 0,5.

Окислення аміаку відповідно реакції:



відбувається на каталізаторі, в якості якого застосовують наведені сітки із сплаву платини з родієм чи паладієм.

Напруженість каталізатора [кг/(м²·доба)] вимірюється кількістю аміаку, який окислений на 1 м² активної поверхні каталізатора за добу:

$$H = \frac{q_{\text{NH}_3} \cdot 24}{F_c}, \quad (69)$$

де q_{NH_3} — витрати аміаку за годину, кг/год.; F_c — активна поверхня каталізаторної сітки, м².

Для платинових сіток активна поверхня 1 м^2 складає:

$$F = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \sqrt{n}, \quad (70)$$

де d — діаметр дроту сітки, см; π — число переплетень на 1 м^2 площі сітки.

ПРИКЛАД 7. Визначення об'єму реактора окислення оксиду азоту.

Реакцію окислення NO проводять на каталізаторі — активному та промотованому вугіллі:

насипна щільність каталізатора, $\rho = 480 \text{ кг/м}^3$;

тиск — $2,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$;

газова суміш складає: NO — $1,8 \%$ мольні, O_2 — 5% мольні, решта — повітря;

продуктивність реактора — 60 т NO_2 за добу;

ступінь перетворення, $x = 90 \%$.

Визначити робочий об'єм реактора. Контактний апарат має касету з 12 каталізаторними сітками з платиноїдного сплаву.

Параметри каталізаторної сітки: робочий діаметр, м.....1,6;

загальна активна поверхня сіток, м^243,8;

маса сіток, г.....2050,0;

діаметр апарату, мм.....2200;

висота апарату, мм7800.

РОЗРАХУНОК

Припустимо, що коефіцієнт заповнення реактора каталізатором $\alpha = V / v$ та об'єм реактора дорівнює об'єму каталізатора

1. Об'єм реактора розраховується за формулою:

$$v = \frac{G_{\text{NO}}}{U \cdot \rho}, \quad (71)$$

де G_{NO} — масові витрати оксидів азоту, кг; U — швидкість реакції, м/с; ρ — насипна щільність каталізатора, кг/м^3 .

2. Швидкість каталітичної реакції (кмоль/кг·год.) можна описати емпіричним рівнянням:

$$U = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{NO}}}{(a + b \cdot P_{\text{NO}}^2 + P_{\text{NO}})}, \quad (72)$$

де $a = 16,19$; $b = 4,842 \cdot 10^5$; $c = 135$.

Виконаємо матеріальні розрахунки, необхідні для визначення парціального тиску компонентів в кінцевому газі:

Визначаємо необхідну кількість NO_2 . Для забезпечення необхідної продуктивності, яка дорівнює:

$$\frac{60000}{24 \cdot 48} = 54,3 \text{ кмоль } \text{NO}_2 \text{ за годину.}$$

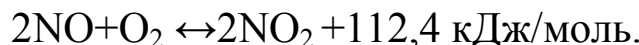
при ступені перетворення $x = 0,9$ потрібно NO :

$$\frac{54,3}{0,9} = 60,38 \text{ кмоль/год.}$$

Масова витрата газоповітряної суміші дорівнює.

$$G = \frac{60,38}{0,018} = 100644 \text{ кг/год.}$$

Склад кінцевої газової суміші, яка отримана в результаті матеріальних розрахунків, прийемо відповідно реакції:



Мольна частка	Значення, $r_{\text{сум}}$
NO	0,014
NO ₂	0,204
O ₂	0,0129

$$P_{\text{NO}} = P_{\text{сум}} \cdot r_{\text{сум}};$$

$$P_{\text{NO}} = 2,5 \cdot 10^5 \cdot 0,014 = 3,510^3 \text{ Па};$$

$$P_{\text{NO}_2} = 2,5 \cdot 10^5 \cdot 0,0129 = 3,22 \cdot 10^3 \text{ Па};$$

$$P_{\text{O}_2} = 2,5 \cdot 10^5 \cdot 0,204 = 5 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

Значення U та P підставляємо в формулу (72)

$$v_{\text{кат}} = v_{\text{р}} = \frac{60,38}{0,126 \cdot 480} = 0,998 \text{ м}^3.$$

ПРИКЛАД 8. Розрахунок характеристик фільтруючого шару каталізатору.

Визначити гідравлічний опір фільтруючого шару каталізатора висотою $H = 1,6$ м в реакторі діаметром $D = 2,4$ м. Витрати газу $V_r = 8000$ м³/год., щільність газу $\rho_r = 0,45$ кг/м³, в'язкість газу $\mu_r = 0,294 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

Питома зовнішня поверхня зерен каталізатора $S_{mn} = 415$ м²/м³, пористість $\varepsilon = 0,43$, число « m » часток каталізатора в 1 м³ шару складає 106.

РОЗРАХУНОК

Гідравлічний опір шару каталізатора визначається за формулою:

$$\Delta P = \frac{\xi \cdot H_0 \cdot S_{mn} \cdot P_1 \cdot \omega_f^2}{8 \cdot \varepsilon_0^2}, \quad (73)$$

де ξ — коефіцієнт опору; H_0 — висота нерухомого шару каталізатора, м; S_{mn} — питома зовнішня поверхня зерен каталізатора, м²/м³; P_1 — щільність газу, кг/м³; ω_f — фіктивна швидкість газу, м/с; ε_0 — пористість нерухомого шару:

а) фіктивна швидкість газу дорівнює:

$$\omega_f = \frac{V}{3600 \cdot F}, \quad (74)$$

$$\omega_f = \frac{8000}{3600 \cdot 4,5} = 0,49 \text{ м/с.}$$

б) коефіцієнт опору визначається за формулою:

$$\xi = \frac{11,6}{\text{Re}^{0,25}}, \quad (75)$$

де Re — критерій Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{\omega \cdot d \cdot \rho}{S \cdot \mu},$$

де d — середній еквівалентний діаметр каналу між зернами.
Оскільки

$$d = \frac{4 \cdot \varepsilon}{S}, \quad \text{то} \quad \omega = \frac{\omega_f}{\varepsilon}$$

$$\text{Re} = \frac{4 \cdot 0,49 \cdot 0,45}{415 \cdot 0,294 \cdot 10^{-4}} = 72,3.$$

Тоді $\xi = \frac{11,6}{72,3^{0,25}} = 4;$

в) еквівалентний діаметр каналів

$$d = \frac{4 \cdot \varepsilon}{S}; \quad (76)$$

$$d = \frac{4 \cdot 0,43}{415} = 0,414 \cdot 10^{-2} \text{ м.}$$

Розраховані значення величин підставляємо у формулу (3.16):

$$\Delta P = \frac{4 \cdot 1,6 \cdot 415 \cdot 0,45 \cdot 0,49^2}{8 \cdot 0,43^3} = 451 \text{ Па,}$$

Коефіцієнт форми часток визначається за формулою:

$$\Phi = \frac{S_k}{S_{\text{ш}}}. \quad (77)$$

де S_k — поверхня часток каталізатора, м^2 ; $S_{\text{ш}}$ — поверхня шару того ж об'єму, що і частки, м^2 .

Об'єм частки

$$v = \frac{(1 - \varepsilon)}{m} = \frac{\pi d^3}{6}. \quad (78);$$

Її поверхня

$$S = \frac{S}{m} = \frac{\pi d^2}{\Phi}, \quad (79)$$

де d — діаметр шару того ж об'єму, що і частка, м.

Із співвідношення отримаємо:

$$S = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{\Phi \cdot d}. \quad (80)$$

Визначаємо діаметр за рівнянням:

$$d = \sqrt{\frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{\pi \cdot m}}, \quad (81)$$

$$d = \sqrt{\frac{6 \cdot (1 - 0,43)}{3,14 \cdot 106}} = 0,0103, \text{ м.}$$

Коефіцієнт форми зерна дорівнює:

$$\Phi = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{S \cdot d} \quad (82)$$

$$\Phi = \frac{6 \cdot (1 - 0,43)}{415 \cdot 0,0103} = 0,8.$$

ПРИКЛАД 9. Складання матеріального балансу контактного апарату та розрахунок необхідної кількості каталізатору.

Скласти матеріальний баланс контактного апарату окислення аміаку у виробництві нітратної кислоти, потужністю 14,6 т/год. HNO_3 та визначити необхідну кількість каталізатора, якщо:

тиск процесу — 0,716 МПа,

вміст NH_3 в аміачно-повітряній суміші — 10,5 %;

ступінь конверсії — $\alpha_k = 93,8$ %;

ступінь абсорбції — $\alpha_a = 99,9$ %;

температура окислення на контактних сітках — 900 °С.

РОЗРАХУНОК

Складаємо матеріальний баланс контактного апарату для окислення NH_3 в NO .

Теоретичні витрати аміаку на 1 т HNO_3 відповідно рівнянню:



дорівнюють:

$$\frac{17}{63} \cdot 1000 = 270 \text{ кг.}$$

Фактичні витрати аміаку при ступені конверсії 93,8 % і ступені абсорбції оксидів азоту — 99,9 % складають:

$$\frac{270}{0,938} \cdot 0,999 = 288 \text{ кг.}$$

Загальні витрати аміаку за 1 годину:

$$14,6 \cdot 288 = 4205 \text{ кг.}$$

$$\frac{4205}{17} = 274 \text{ кмоль.}$$

Витрати повітря за 1 годину при вмісті в аміачно-повітряній суміші 10,5 % аміаку складають:

$$\frac{[247 \cdot (100 - 10,5)]}{10,5} = 2105 \text{ кмоль.}$$

Приймаємо, що повітря вміщує 21 % O_2 і 79 % N_2 , і визначаємо кількість кисню, який надходить з повітрям:

$$2105 \cdot 0,21 = 442 \text{ кмоль або } 442 \cdot 32 = 14144 \text{ кг.}$$

Кількість інших газів, які надходять з повітрям, в перерахунку на азот дорівнює:

$$2105 \cdot 0,79 = 1663 \text{ кмоль або } 1663 \cdot 28 = 46564 \text{ кг.}$$

Вміст парів води, навіть при повному насиченні повітрям при 25 °С і 8·10⁵ Па — 0,4 %, тому в розрахунках цю цифру не включаємо.

В контактному апараті реакція:

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 908 \text{ кДж}$ — протікає на 93,8 %, а реакція: $4NH_3 + 3O_2 = 2N + 6H_2O + 126900 \text{ Дж}$ — на 6,2 %. N_2O_4 , яке утворюється, також не враховується.

Утворюється NO і N_2 :

$$247 \cdot 0,938 = 232 \text{ кмоль або } 232 \cdot 30 = 6960 \text{ кг,}$$

$$247 - 0,062 - 0,5 = 1,7 \text{ кмоль,}$$

пари води:

$$247 \cdot 1,5 = 371 \text{ кмоль } 371 - 18 = 6678 \text{ кг.}$$

При утворенні NO та N_2 зв'язалося киснем:

$$(247 \cdot 0,938 \cdot 1,25) + (247 \cdot 0,062 - 0,75) = 301 \text{ кмоль. залишилось}$$

кисню в нітрозному газі:

$$442 - 331 = 141 \text{ кмоль або } 141 \cdot 32 = 4512 \text{ кг.}$$

Кількість азоту, яка міститься в нітрозному газі:

$$1663 + 7,7 = 7670,7 \text{ кмоль або } 1670,7 \cdot 28 = 46780 \text{ кг.}$$

На основі виконаних розрахунків складаємо матеріальний баланс, який наведено в табл.2.10.

Таблиця 2.10. Матеріальний баланс контактного апарата

Прихід				Витрати			
Компоненти	кг	кмоль	%мас	Компоненти	кг	кмоль	%мас
NH ₃	4205	247	6,48	NO	6960	232	10,72
O ₂	14144	442	21,79	NO ₂	4512	141	6,95
N ₂	46564	1663	71,73	H ₂ O	6678	371	10,28
				N ₂	46780	1670,7	72,05
Разом	64913	2352	100,0	Разом	69930	2414,7	100,0

Розрахунок необхідної кількості каталізатора.

Гранична ступінь перетворення аміаку в NO складає 96,0 %.

1. Тривалість контактну аміачно-повітряної суміші з каталізатором визначається із рівняння:

$$\tau = \frac{1}{k} \left[\alpha_{\text{гр}} \cdot \ln \left(\frac{\alpha_{\text{гр}}}{\alpha_{\text{гр}} - \alpha} \right) - \alpha \right], \quad (84)$$

де $\alpha_{\text{гр}}$ — гранична ступінь перетворення; α — ступінь перетворення аміаку в оксиди азоту за час контакту газу з каталізаторними сітками τ ; k — константа швидкості реакції.

Константа швидкості реакції дорівнює:

$$k = A \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{33494}{RT}}, \quad (85)$$

де 33494 — енергія активації, Дж/моль; R — газова стала (8,29 Дж/моль·°C)

Підставляємо значення величин та визначаємо:

$$A \cdot 10^6 = 9 \cdot 10^5 \cdot e^{-0,013 \cdot (7,3)^{0,2}} - 3,5 \cdot 10^3 \cdot 7,8 + 7,3 \cdot 10^5 = 4,5018 \cdot 10^5 - 0,2555 \cdot 10^5 + 7,8 \cdot 10^5 = 1204640.$$

Тоді $k = 38457$:

$$\tau = \frac{1}{38457} \left[0,96 \cdot \ln \left(\frac{0,96}{0,96 - 0,938} \right) \right] = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ с.} \quad (86)$$

Кількість необхідних платинородієвих сіток діаметром ниток 0,009 см та числом переплетінь 1024 на см^2 сітки, розрахуємо за рівнянням:

$$m = 1,43 + 1,57 \cdot P, \quad (87)$$

де P — тиск газу, 7,3 атм., або 0,716 МПа.

Підставляємо значення величин:

$$m = 1,43 + 1,57 \cdot 7,3 = 13 \text{ шт.}$$

Беремо із запасом (15 шт.), враховуючи їх поступове отруєння.

Коли застосовується шар неплатинового каталізатора в 50 мм, то він замінює дві платиноїдні сітки. Висота шару в даному випадку активованого і термостійкого залізо-хромового каталізатора буде складати:

$$h = \frac{50 \cdot m}{2} = 188 \text{ мм.}$$

Площа перерізу контактних платиноїдних сіток:

$$S = \frac{(100 \cdot \tau \cdot V_0) \cdot T_k \cdot P_H}{1,1 \cdot m \cdot d \cdot P \cdot 273 (1 - 1,57 \cdot d \cdot n^2)}, \quad (88)$$

де τ — час каталізу, с; V_0 — об'єм аміачно-повітряної суміші, м^3 ; T_k — температура конверсії (1173 К); m — розрахункова кількість каталізаторних сіток, шт; d — діаметр ниток проводки, см; P_H — початковий тиск газу, Па; P_k — тиск газу при каталізі, Па; n — число переплетень на 1 см^2 сітки.

Об'єм аміачно-повітряної суміші, яка проходить через каталізатор за 1 с, визначається за формулою:

$$V_0 = \left(\frac{2362 + 2414,7}{2} \right) \cdot \frac{22,4}{3600} = 14,8 \text{ м}^3.$$

Площа перерізу

$$S = \frac{(100 \cdot 0,7 \cdot 14,8) \cdot 1173 \cdot 10^5}{1,1 \cdot 13 \cdot 0,009 \cdot 7,3 \cdot 10^5 \cdot 273(1 - 1,57 \cdot 0,009 \cdot 1024^2)} = 1,18 \text{ м}^2.$$

Визначаємо діаметр контактних сіток:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}}, \quad (89)$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 1,18}{3,14}} = 1,23 \text{ м.}$$

Діаметр сіток із врахуванням їх затисків в кільці (80 мм), складає:

$$1,23 + 0,08 = 1,31 \text{ м.}$$

приймаємо $D = 1,6 \text{ м.}$

Активна поверхня 1 м^2 сітки:

$$S = \frac{3,14 \cdot 2 \cdot 10000 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024}}{10000} = 1,81 \text{ м}^2.$$

Загальна поверхня усіх сіток:

$$F = 1,81 \cdot 1,18 \cdot 12 = 25,6 \text{ м}^2.$$

Напруженість 1 м^2 активної поверхні сіток за добу складає:

$$\frac{4205 \cdot 24}{23,6} = 3945,3 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{доб}).$$

Загальна маса сіток при масі 1 м^2 сіток 875 г:

$$875 - 12 \cdot 1,18 = 12390 \text{ г.}$$

Напруженість 1 г платиноїдних сіток за добу дорівнює:

$$(4205 \cdot 24) \cdot 12390 = 8 \text{ кг NH}_3.$$

2.4. Розрахунки каталізаторів у процесах очищення шкідливих речовин

До цієї групи каталізаторів відносяться каталізатори очистки викидних газів, які розподіляються на три основні групи:

- каталізатори, що вміщують благородні метали;
- які мають в складі оксиди перехідних металів;

- змішані каталізатори, які включають оксиди *d*-елементів і метали платинової групи.

Для очистки викидних газів ТЕЦ, підприємств чорної металургії застосовують каталізатори на основі активного вугілля, яке насичують розчином ванадата або йодиду калію. Це каталізатор СКТ-2, який має питому вагу, 0,48 г/см³. Ступінь очистки газів на СКТ-2 складає 97—99 %.

Існують декілька способів очистки, наприклад:

1. Аміачний спосіб знайшов застосування для очистки від оксидів азоту димових газів, що містять пил та оксиди сірки. Цей спосіб одержав назву «паранокс» і застосовують на підприємствах Японії. Недоліком очистки нітрозних газів аміаком є висока вартість аміаку.

2. Очистка викидних газів від оксидів азоту природним газом застосовуються на азотнокислотних установках, які працюють під тиском 0,716 МПа. При цьому протікають реакції [28, 50]:



Взаємодія NO₂ і NO з метаном проходить повністю у відновленому середовищі. Надлишок відновлюючих газів складає 10...20 % від теоретично необхідного.

Спалювання шкідливих домішок в факельних системах має високу повноту, яка досягається при температурі згоряння більше 1000 °С. Це викликає деякі ускладнення:

- необхідність застосування для факельної труби жароміцних матеріалів;
- значних додаткових витрат топкових газів для нагрівання викидних газів, які містять переважну кількість інертних компонентів і дуже малу долю шкідливих домішок;
- забезпечення повноти спалювання самого топкового газу і т.ін.

Тому зараз проводяться інтенсивні дослідження по розробці ефективних та економічних способів каталітичного окислення шкідливих домішок у викидних газах різних процесів. Наприклад, існують діючі системи каталітичного окислення фенолів на деяких установках одержання фенолу і ацетону, окислення шкідливих домішок в газах бітумних установок. Процес протікає в дві стадії:

- дифузія із потоку до поверхні каталізатора (масопередача);
- окислення домішок на поверхні контакту (кінетика).

Процес каталітичного окислення шкідливих домішок на прикладі фенолу описується кінетичним рівнянням в залежності від використаного каталізатору (табл. 2.9):

Розраховується аналогічно реактор каталітичної очистки хвостових газів у виробництві нітратної кислоти для відновлення оксидів азоту продуктами окислення природного газу.

ПРИКЛАД 10. Визначення основних розмірів реактора та об'єму каталізатора для окислення шкідливих домішок.

Визначити основні розміри реактора та об'єм каталізатора для каталітичного окислення шкідливих домішок промислових викидів, якщо:

об'єм викидів — 14500 м³/год.;

температура в реакторі — 245 °С;

ГДК фенолу — 0,01 мг/м³;

ГДК ацетону — 0,3 мг/м³;

каталізатор АП-56 має характеристику:

діаметр частинок — 0,003 м, довжина їх — 0,005 м;

форма — циліндрична;

пористість шару каталізатора $\epsilon = 0,370$;

ступінь очистки по фенолу — 0,995.

Хімічний склад викидів, % (об.):

N₂ — 78, O₂ — 21, пара води — 0,4, CO₂ — 0,6.

Концентрація шкідливих домішок, г/м³:

фенол — 1,4; ацетон — 0,6.

РОЗРАХУНОК

Для розрахунку буде використане кінетичне рівняння окислення фенолу на каталізаторі АП-56:

$$r = \frac{K \cdot C}{[1 + b(C_k - C_n)]} \quad (93)$$

Приклади кінетичних рівнянь для деяких систем «речовина–каталізатор» наведені в табл. 2.11.

Кінцева концентрація фенолу визначається за формулою:

$$C_k = 1,4 \cdot (1 - 0,995) = 0,007 \text{ г/м}^3.$$

Визначаємо необхідну кількість одиниць переносу:

$$N = \ln \frac{C_H}{C_K},$$

$$N = \ln \frac{1,5}{0,007} = 5,3.$$

Таблиця 2.11. Приклад кінетичних рівнянь

Речовина–каталізатор	Вигляд рівнянь	Константи
Толуол–[Pt/Ni-Gr]	$r = K \cdot C_T = K_0 \cdot C$	$K_0 = 4,47 \cdot 10^6$ $E = 50244 \text{ кДж/моль}$
Фенол–CuO	$r = \frac{K \cdot C}{1 + b \cdot (C_0 - C)}$	$K_0 = 9,11 \cdot 10^{13}$ $E = 134403 \text{ кДж/моль}$ $b_0 = 2,76 \cdot 10^{-6}$ $Q = 72016 \text{ кДж/моль}$
Фенол–АП-56	$r = \frac{K \cdot C}{[1 + b(C_0 C)]^2}$	$K_0 = 7,06 \cdot 10^7$ $E = 55268 \text{ кДж/моль}$ $b_0 = 1,19 \cdot 10^7$ $Q = 67829 \text{ кДж/моль}$

Коефіцієнт дифузії розраховуємо із формули:

$$D = \frac{0,986 \cdot 10^{-2} \cdot T_0^{1,75}}{P_0 \cdot (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (94)$$

де V_A, V_B — мольні об'єми речовини, яка окислюється, та повітря відповідно; M_A, M_B — молекулярні маси речовини та повітря; P_0 — атмосферний тиск, МПа; $M_A = 94,12$ — молекулярна маса фенолу; $M_B = 29$ — молекулярна маса повітря.

V_A — мольний об'єм фенолу C_6H_5OH :

$$V_A = 16,5 \cdot 6 + 1,98 \cdot 6 + 5,48 \cdot 1 - 20 = 96,36.$$

V_B — мольний об'єм повітря: $V_B = 20,1$.

Питома поверхня шару каталізатора дорівнює:

$$d_0 = \frac{6}{d} \cdot \left(\frac{2}{3} + \frac{d}{3l} \right) \quad (98)$$

де d, l — діаметр і довжина частинки, відповідно, м:

$$d_0 = \frac{6}{0,003} \cdot \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \frac{0,003}{0,005} \right) = 1733 \text{ м}^2$$

Визначаємо еквівалентний діаметр каналів шару каталізатора за формулою:

$$d_e = \frac{4 \cdot \varepsilon}{a_0 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (99)$$

$$d_e = \frac{4 \cdot 0,37}{1733 \cdot (1 - 0,37)} = 0,00136 \text{ м.}$$

Питома доступна поверхня каталізатора розраховується за формулою

$$a = a_0 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \omega, \quad (100)$$

де ω — коефіцієнт доступної поверхні, знаходиться за довідником [50]:

$$a = 1733 \cdot (1 - 0,37) \cdot 0,85 = 928 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

Визначаємо висоту шару каталізатора за масопередачею:

$$h = \frac{N \cdot u_f \cdot T_f}{\beta \cdot a \cdot T_o}, \quad (101)$$

де N — необхідна кількість одиниць переносу; u_f — швидкість фільтрування, м/с; T_o — температура в реакторі, К; β — коефіцієнт масопередачі, м²/с.

$$\beta_0 = \frac{0,395 \cdot D_0^{0,67} \cdot U_f^{0,64}}{\varepsilon^{0,64} \cdot \beta \cdot \nu^{0,31} \cdot d^{0,36}}, \quad (102)$$

де ν — кінематична в'язкість повітря, при 0°C — $\nu = 13,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

$$\beta_0 = \frac{0,395 \cdot (7,2 \cdot 10^{-6})^{0,67} \cdot 0,5^{0,64}}{\varepsilon^{0,64} \cdot \beta \cdot \nu^{0,31} \cdot d^{0,36}}. \quad (103)$$

Підставляємо знайдені значення в формулу (101)

$$h = \frac{5,3 \cdot 0,5 \cdot 518}{0,138 \cdot 928 \cdot 273} = 0,039 \text{ м}.$$

Константа швидкості реакції окислення фенолу:

$$K = 7,06 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{55268}{8,31 \cdot T_c}\right), \quad (104)$$

$$T_c = 0,5(T_p + T_k); \quad (105)$$

$$T_k = T_p + q \cdot (C_{\text{п}} - C_{\text{к}}), \quad (106)$$

де q — питома величина адіабатичного розігрівання, яка дорівнює:

$$q = \frac{Q_{\text{н}}}{(M_A \cdot C_v)},$$

де $Q_{\text{н}}$ — теплота згоряння фенолу, кДж/моль.

$$Q_{\text{н}} = 393,6 \cdot n_{\text{с}} + 121 \cdot m_{\text{н}}, \quad (107)$$

де $n_{\text{с}}$, $m_{\text{н}}$ — число атомів вуглецю та водню в молекулі:

$$Q_{\text{н}} = 393,6 \cdot 6 + 121 \cdot 6 = 3087,6 \text{ кДж/моль}.$$

Тоді

$$g = \frac{3087,6}{94,12 \cdot 0,966} = 33,96 \text{ м}^3 \cdot \text{К/г}.$$

де $0,966$ — теплоємність повітря, кДж/(м³·К).

Підставляємо знайдені значення в:

$$T_k = 518 + 33,96 \cdot (1,4 - 0,007) = 565;$$

$$T_c = 0,5 \cdot (518 + 565) = 541,5;$$

$$K = 7,06 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{67829}{8,31 \cdot 541,5}\right) = 327,0 \text{ с}^{-1}.$$

Коефіцієнт кінетичного рівняння розраховуємо за формулою:

$$b = 1,19 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{67829}{8,31 \cdot 541,5}\right) = 0,419.$$

Швидкість реакції окислення фенолу за рівнянням (96):

$$r = \frac{327 \cdot 1,4}{[1 + 0,419 \cdot (1,4 - 0,007)]^2} = 182,6 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}).$$

Висота шару каталізатора за кінетикою:

$$h = \frac{5,3 \cdot 0,5 \cdot 1,4}{182,6} = 0,0203 \text{ м.}$$

Робоча висота шару каталізатора визначається за формулою:

$$h_p = 1,35(h_t + h_r),$$

$$h_p = 1,35 \cdot (0,039 + 0,0203) = 0,08 \text{ м.}$$

Необхідна поверхня фільтрації розраховується за формулою:

$$S = \frac{G'}{3600 \cdot U_\phi}, \quad (108)$$

де G' — об'єм промислових викидів, $\text{м}^3/\text{год}$.

$$S = \frac{14500}{3600 \cdot 0,5} = 8,06 \text{ м}^2.$$

Приймаємо кільцеву корзину, в якій відношення $H/D_{\text{ср}} = 2$, тоді:

$$D_{\text{ср}} \frac{S}{H \cdot \pi} = \frac{S}{2 \cdot D_{\text{ср}} \cdot \pi}, \quad (109)$$

$$D_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{S}{2\pi}},$$

$$D_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8,06}{2 \cdot 3,14}} = 1,13 \text{ м,}$$

$$H = 2 \cdot 1,13 = 2,26 \text{ м.}$$

Визначаємо об'єм каталізатора за формулою:

$$V_k = D_{\text{ср}} \cdot h \cdot (H + 2h), \quad (110)$$

$$V_k = 3,14 \cdot 1,13 \cdot 0,08 \cdot (2,26 + 2 \cdot 0,08) = 0,69 \text{ м}^3.$$

ПРИКЛАД 11. Розрахунок реактора каталітичної очистки хвостових газів. Розрахувати реактор каталітичної очистки хвостових газів, об'єм та кількість каталізатора. До реактора подаються суміші топкових та хвостових газів після камери горіння в кількості та складі, які наведені в табл. 2.12, крім того, до реактора вводять природний газ для досягнення температури 700 °С та між першим та другим шарами каталізатора поступає азотоводнева суміш.

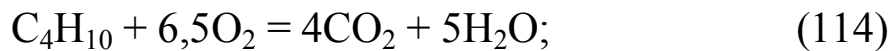
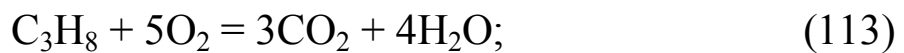
Таблиця 2.12. Характеристика газів, які поступають в реактор

Компоненти	$V, \text{ м}^3$	%, об.
Хвостові гази	49300	78,98
Топкові гази	11898	19,06
Природний газ	872,6	1,40
АПС	350	0,56
Разом:	62420,6	100,00
В тому числі:		
NO	47,2	0,076
NO ₂	5,3	0,008
CO ₂	1058,7	1,7
CH ₄	814,1	1,3
O ₂	1830,2	2,9
N ₂	55381,5	88,72
H ₂	262,6	0,4
H ₂ O	2974,8	4,8

РОЗРАХУНОК

Матеріальний розрахунок реактора. В зоні паладірованого каталізатора протікають такі реакції:





Розраховуємо об'єм компонентів.

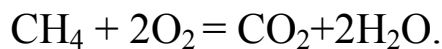
Приймаємо, що 75 % CH_4 витрачається в реакторі, а 25 % залишається в хвостових газах, тоді:

$$V_{\text{CH}_4} = (814,1 - 0,75) = 610,6 \text{ м}^3,$$

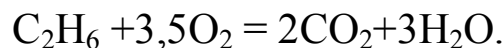
$$V_{\text{O}_2} = \frac{610,6 \cdot 44,8}{22,4} = 1221,2 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{610,6 \cdot 22,4}{22,4} = 610,6 \text{ м}^3.$$

Для реакції (90) це виглядає так:



Для реакції (112):

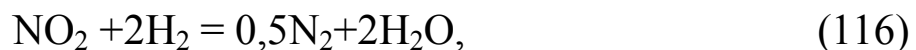


Для наступних компонентів розраховуються об'єми аналогічно. Разом витрачається кисню:

$$x_{\text{O}_2} = 1221,2 + 122,2 + 26,2 + 22,7 + 21 = 1413 \text{ м}^3,$$

$$v_{\text{CO}_2} = 610,6 + 69,8 + 15,7 + 14 + 13,1 = 723,2 \text{ м}^3.$$

Для реакцій:



$$v_{\text{O}_2} = 1221,2 + 104,7 + 17,5 + 15,7 + 47,2 + 10,6 + 525 + 2974,8 = 4937,7 \text{ м}^3,$$

$$v_{\text{H}_2} = 2,65 + 23,6 + 55381,5 = 55407,7 \text{ м}^3.$$

Кількісна характеристика газів, які виходять з реактора, приведена в табл. 2.13.

Таблиця 2.13. Характеристика газів, які виходять із реактора

Компоненти	$V, \text{ м}^3$	% об.
CO ₂	1781,9	2,87
H ₂ O	4937,7	7,95
H ₂	55407,7	89,18
Разом	62127,3	100,0

ПРИКЛАД 12. Конструктивний розрахунок реактора каталітичної очистки хвостових газів. Вихідні дані:

Об'ємна швидкість газу — 24000 год⁻¹.

Кількість газу — 62420,6 м³/год.

1. Визначаємо об'єм каталізатора:

$$V = \frac{M}{W}, \quad (119)$$

де V — загальна витрата газу, м³/год.; W — об'ємна швидкість газу, год⁻¹.

$$V_{\text{кат}} = \frac{62420,6}{24000} = 2,6 \text{ м}^3.$$

Висота каталізатора, який завантажується в реактор каталітичної очистки:

$$H = \frac{V_{\text{кат}}}{S}, \quad (120)$$

де $V_{\text{кат}}$ — об'єм каталізатора, м³; S — площа перерізу реактора, м².

Задаємося внутрішнім діаметром реактора $d = 3,62$ м.

Тоді висота визначається

$$H = \frac{V_1 \cdot d}{\pi D^2}, \quad (121)$$

$$H = \frac{2,6 \cdot 4}{3,14 \cdot 3,62^2} = 0,3 \text{ м.}$$

У реакторі встановлюємо двошаровий каталізатор:

1-й шар (верхній) паладійований оксид алюмінію;

2-й шар (нижній по ходу газу) — оксид алюмінію у вигляді таблеток $1,2 \times 1,2$ мм. Таким чином, у відповідності з розрахунком, товщина 1-го шару буде — 200 мм, 2-го — 100 мм. Між шарами каталізатора — змішувач подачі та розподілення азотно-водневої суміші для тонкого очищення від оксидів азоту. В результаті реакції температура в зоні каталізатора досягає 730°C , внаслідок чого відсутні у хвостових газах залишки оксидів азоту та монооксиду вуглецю.

2.5. Розрахунок сорбційних та іонообмінних процесів

Адсорбційний метод є одним з перспективних методів санітарного очищення газів, що забезпечують високу степінь витягання домішок. Застосування адсорбційних методів очищення газів доцільне в тих випадках, коли необхідний ефект не може бути досягнутий іншими методами, концентрація домішки, що видаляється в газі носії дуже мала і коли потрібна гарантована рекуперація домішки, що витягується через її значну вартість. До промислових адсорбентів висуваються наступні вимоги. Вони повинні володіти великою динамічною місткістю, великою питомою поверхнею, вибірковістю адсорбції, термічною і механічною стійкістю, здатністю до регенерації, простотою виготовлення, дешевизною.

Головним показником адсорбенту є адсорбційна місткість (активність). Від активності адсорбентів залежать розміри адсорбційної апаратури і ефективність очищення газів. Динамічна місткість може вимірюватися не тільки кількістю поглиненої речовини, але і проміжком часу, що протікає від початку поглинання до моменту «проскакування». Н. А. Шиловим і співробітниками було отримано емпіричне рівняння для режиму паралельного пе-

ренесення фронту адсорбції, що переміщується з постійною швидкістю U . Згідно цьому рівнянню час захисної дії шару дорівнює:

$$\tau = K H - \tau_0 = H/U - \tau_0,$$

де $K = 1/U$ коефіцієнт захисної дії шару; τ_0 — втрата часу захисної дії шару, зумовленого тим, що формування фронту відбувається не вмить; H — висота шару.

В промисловості знайшла широке застосування одна група органічних твердих каталізаторів — іонообмінні смоли (іоніт), які прискорюють хімічні перетворення, що протікають по кисло-основному механізму.

Іоніти являють собою зшиті полімери, які мають в молекулі специфічні функціональні групи, котрі здатні посилати в розчин як катіони, так і аніони. В залежності від характеру генеруючих іонів смоли, які мають властивості або полімерних твердих кислот (катіоніти), або полімерних основ (аніоніти).

Використання іонітів як каталізаторів, має перевагу перед розчинними кислотами та лугами: завдяки м'якому впливу іонообмінних груп зменшується протікання побічних реакцій; продукти реакції і каталізатор дуже легко розділяються фільтруванням; усувається корозійна дія кислот на метал, що спрощує конструктивне оформлення процесу.

Іонний обмін знаходить застосування також для обробки води, який ґрунтується на здатності деяких практично нерозчинених у воді речовин, які називаються іонітами, змінювати іонний склад води в бажаному напрямку. Для цього вода пропускається через фільтри, в які завантажені іоніти. Просочуючись крізь зерна іоніту, вода обмінює частину іонів розчинених в ній електролітів на еквівалентну кількість іонів іоніту. За рахунок цього змінюється іонний склад як фільтрувальної води, так і іоніту.

ПРИКЛАД 13. Розрахунок основних характеристик Na-катіонового фільтру, що складається з двох ступеній. Технологічні дані

для розрахунку Na-катіонітних фільтрів першого і другого ступеню наведені у табл. 2.14.

Таблиця 2.14. Технологічні дані для розрахунку Na-катіонітних фільтрів

№ п/п	Показник	Нормативні дані	
		фільтр I-го ступеню	фільтр II-го ступеню
1	Продуктивність фільтру, м ³ /год.	400	400
2	Висота шару катіоніту, м	1,8	1,5
3	Розмір зерен катіоніту, мм	0,5—1,1	0,5—1,1
4	Взривляюча промивка катіоніту: інтенсивність, л/(м ² ·с)	4	4
	тривалість, хв.	30	30
5	Питома витрата повареної солі на регенерацію сульфовугілля, г/г-екв	100	300
6	Концентрація регенераційного розчину, %	5—8	8—12
7	Швидкість пропускання регенераційного розчину, м/год.	3—4	3—5
8	Відмивка катіоніту від продуктів регенерації: швидкість пропускання відмивочної води через катіоніт, м/год.	6—8	6—8
	питома витрата відмивочної води, м ³ /м ³	6	8
9	Загальна тривалість регенерації фільтру, год.	3—4,5	3,5—5,0
10	Швидкість фільтрування, м/год.:		
	Нормальна	10—20	10—20
	Максимальна	15—20	25—30
11	Загальна жорсткість води, поступаючої на натрій-катіонування, г-екв/м ³	0,3—0,5	0,1

Визначаємо нормальну швидкість фільтрування:

$$\omega_{\text{н}} = \frac{Q_{\text{Na}}}{f_{\text{Na}} \cdot a}, \text{ м/год} \quad (122)$$

де Q_{Na} — продуктивність Na-катіонітних фільтрів, м³/год.; f_{Na} — площа фільтрування Na-катіонітного фільтру, яка згідно табличних даним приймається 6,95 м²; a — кількість працюючих фільтрів.

$$\omega_{\text{H}} = \frac{400}{6,95 \cdot 4} = 14,4 \text{ м/год.}$$

Визначаємо максимальну швидкість фільтрування:

$$\omega_{\text{M}} = \frac{Q_{\text{Na}}}{f_{\text{Na}}(a-1)} \quad (123)$$

$$\omega_{\text{M}} = \frac{400}{6,95 \cdot (4-1)} = 19,2 \text{ м/год.}$$

Кількість солей жорсткості A , г-екв/добу, що видаляється на Na-катіонічних фільтрах визначається:

$$A = 24 \cdot Ж_3 \cdot Q_{\text{Na}}, \text{ г-екв/добу} \quad (124)$$

де $Ж_3$ — загальна жорсткість води, яка надходить на Na-катіонітний фільтр, г-екв/м³.

$$A = 24 \cdot 0,3 \cdot 400 = 2800 \text{ г-екв/добу.}$$

Число регенерацій n кожного фільтра за добу визначається:

$$n = \frac{A}{f_{\text{Na}} \cdot H_{\text{ш}} \cdot E_{\text{p}}^{\text{Na}} \cdot a}, \quad (125)$$

де $H_{\text{ш}}$ — висота шару катіоніту, м; E_{p}^{Na} — робоча обмінна здатність катіоніту при натрій-катіонуванні, яка визначається:

$$E_{\text{p}}^{\text{Na}} = a_e \cdot \beta_{\text{Na}} \cdot E_{\text{п}} - 0,5 \cdot q \cdot Ж_3, \text{ г-екв/м}^3, \quad (126)$$

де a_e — коефіцієнт ефективності регенерацій, враховуючий неповноту регенерації катіоніту в залежності від питомої витрати солі на регенерацію; β_{Na} — коефіцієнт, враховуючий зниження обмінної здатності катіоніту; $E_{\text{п}}$ — повна обмінна здатність катіоніту, за заводськими даними, г-екв/м³; q — питома витрата води

на відмивку катіоніту, $\text{м}^3/\text{м}^3$; 0,5 — частка пом'якшення відмивочної води.

$$E_p^{\text{Na}} = 0,64 \cdot 0,57 \cdot 1700 - 0,5 \cdot 6 \cdot 0,3 = 619,26 \text{ г-екв/м}^3,$$

$$n = \frac{2880}{6,95 \cdot 1,8 \cdot 619,26 \cdot 4} = 0,09.$$

За відсутності натрію у вихідній воді робоча обмінна здатність катіоніту при пом'якшенні води визначається:

$$E_p^{\text{Na}} = a_e \cdot E_{\text{II}} - 0,5 \cdot q \cdot Ж_3 \quad (127)$$

$$E_p^{\text{Na}} = 0,64 \cdot 1700 - 0,5 \cdot 6 \cdot 0,3 = 1087,1 \text{ г-екв/м}^3.$$

Розрахунок 100 %-ої повареної солі на одну регенерацію фільтра визначається:

$$Q_c^{\text{Na}} = \frac{E_p^{\text{Na}} \cdot f_{\text{Na}} \cdot H_{\text{ш}} \cdot q_c}{1000}, \text{ кг}, \quad (128)$$

де q_c — питома витрата солі на регенерацію, г/г-екв.

$$Q_c^{\text{Na}} = \frac{619,26 \cdot 6,95 \cdot 1,8 \cdot 100}{1000} = 774,7 \text{ кг}.$$

Добова витрата технічної солі на регенерацію фільтрів визначається:

$$Q_{\text{т.с.}} = \frac{Q_c^{\text{Na}} \cdot n \cdot a \cdot 100}{93}, \text{ кг/добу} \quad (129)$$

де 93 — вміст NaCl у технічній солі, %.

$$Q_{\text{т.с.}} = \frac{774,7 \cdot 0,09 \cdot 4 \cdot 100}{93} = 299,9 \text{ кг/добу}.$$

Витрата води на одну регенерацію Na-катіотітного фільтру складається з:

а) витрата води на одну взрихлюючу промивку фільтру:

$$Q_{\text{взр.}} = \frac{i \cdot f_{\text{Na}} \cdot 60 \cdot t_{\text{взр.}}}{1000}, \text{ м}^3 \quad (130)$$

де i — інтенсивність взрихлюючої промивки фільтрів, л/(с·м²);
 $t_{\text{взр.}}$ — тривалість взрихлюючої промивки фільтрів, хв.

$$Q_{\text{взр.}} = \frac{4 \cdot 6,95 \cdot 60 \cdot 30}{1000} = 50,04 \text{ м}^3;$$

б) витрата води на приготування регенераційного розчину солі:

$$Q_{\text{р.р.}} = \frac{Q_{\text{с}}^{\text{Na}} \cdot 100}{1000 \cdot b \cdot \rho_{\text{р.р.}}}, \text{ м}^3 \quad (131)$$

де b — концентрація регенераційного розчину, %; $\rho_{\text{р.р.}}$ — щільність регенераційного розчину, т/м³.

$$Q_{\text{р.р.}} = \frac{774,7 \cdot 100}{1000 \cdot 6 \cdot 1,041} = 12,4 \text{ м}^3;$$

в) витрата води на відмивку катіоні та від продуктів регенерації

$$Q_{\text{від.}} = q_{\text{від.}} \cdot f_{\text{Na}} \cdot H_M, \text{ м}^3, \quad (132)$$

де $q_{\text{від.}}$ — питома витрата води на відмивку катіоніту, м³/м³.

$$Q_{\text{від.}} = 6 \cdot 6,95 \cdot 1,8 = 75,06 \text{ м}^3.$$

Витрата води на одну регенерацію Na-катіонітного фільтру без використання відмивочної води на взрихлення складає:

$$Q'_{\text{о.р.}} = Q_{\text{взр.}} + Q_{\text{р.р.}} + Q_{\text{від.}}, \text{ м}^3 \quad (133)$$

$$Q'_{\text{о.р.}} = 50,04 + 12,4 + 75,06 = 137,5 \text{ м}^3$$

при застосуванні відмивочної води на взрихлюючу промивку витрата води на одну регенерацію складає:

$$Q''_{\text{о.р.}} = Q_{\text{р.р.}} + Q_{\text{від.}}, \text{ м}^3 \quad (134)$$

$$Q''_{\text{о.р.}} = 12,4 + 75,06 = 87,46 \text{ м}^3.$$

Середньогодинна витрата води на особисті потреби Na-катіонітних фільтрів:

$$Q_{\text{о.р.}}^{\Gamma} = \frac{Q_{\text{взр.}} \cdot a \cdot n}{24}, \text{ м}^3/\text{ГОД}; \quad (135)$$

$$Q_{\text{о.р.}}^{\Gamma} = \frac{137.5 \cdot 4 \cdot 0,09}{24} = 2,1 \text{ м}^3/\text{ГОД}.$$

Міжрегенерацийний період роботи фільтра визначається

$$T_{\text{Na}} = \frac{24}{n} - t_{\text{рег}}^{\text{Na}}, \text{ ГОД}. \quad (136)$$

де $t_{\text{рег}}^{\text{Na}}$ — час регенерації фільтра, хв.

Час роботи фільтра залежить від багатьох факторів та визначається:

$$t_{\text{рег}}^{\text{Na}} = t_{\text{взр.}} + t_{\text{р.р.}} + t_{\text{відм.}}, \text{ хв}, \quad (137)$$

де $t_{\text{взр.}}$ — час взрихляючої промивки фільтра, приймаємо із табличних даних, хв; $t_{\text{р.р.}}$ — час пропускання регенераційного розчину через фільтр, хв.

$$t_{\text{р.р.}} = \frac{Q_{\text{р.р.}} \cdot 60}{\omega_{\text{р.р.}} \cdot f_{\text{Na}}}, \text{ хв}, \quad \dots \quad (138)$$

де $\omega_{\text{р.р.}}$ — швидкість пропускання регенераційного розчину, м/год.

$$t_{\text{р.р.}} = \frac{12,4 \cdot 60}{4 \cdot 6,95} = 26,76 \text{ хв},$$

де $t_{\text{відм.}}$ — час відмивки фільтра від продуктів регенерації, хв.

$$t_{\text{відм.}} = \frac{Q_{\text{відм.}} \cdot 60}{\omega_{\text{відм.}} \cdot f_{\text{Na}}}, \text{ хв}, \quad (139)$$

де $Q_{\text{відм.}}$ — витрата води на відмивку катіоніту, м³; $\omega_{\text{відм.}}$ — швидкість відмивки, м/год.

$$t_{\text{відм.}} = \frac{75,06 \cdot 60}{6 \cdot 6,95} = 108 \text{ хв};$$

$$t_{\text{per}}^{\text{Na}} = 15 + 26,76 + 108 = 149,76 \text{ хв};$$

$$T_{\text{Na}} = \frac{24}{0,09} - 149,76 = 116,9 \text{ год.}$$

Кількість одночасно регенованих фільтрів визначається :

$$n_{\text{o.p.}} = \frac{n \cdot a \cdot t_{\text{per}}^{\text{Na}}}{24}, \quad (140)$$

$$n_{\text{o.p.}} = \frac{0,09 \cdot 4 \cdot 149,76}{24} = 2,2 \approx 2 \text{ фільтра.}$$

Розрахунок установки Na-катионітних фільтрів другого ступеня

Визначаємо нормальну швидкість фільтрування:

$$\omega_{\text{H}} = \frac{Q_{\text{Na}}}{f_{\text{Na}} \cdot a}, \text{ м/год.}, \quad (141)$$

де Q_{Na} — продуктивність установки Na-катионітних фільтрів II-го ступеня, м³/год; f_{Na} — щільність фільтрування фільтрів, м²; a — кількість працюючих фільтрів II-го ступеня.

$$\omega_{\text{H}} = \frac{400}{6,95 \cdot 3} = 19,2 \text{ м/год.}$$

Визначаємо максимальну швидкість фільтрування:

$$\omega_{\text{M}} = \frac{Q_{\text{Na}}}{f_{\text{Na}} (a - 1)}; \quad (142)$$

$$\omega_{\text{M}} = \frac{400}{6,95 \cdot (3 - 1)} = 28,8 \text{ м/год.}$$

Кількість солей жорсткості A , які видаляються на Na-катионітних фільтрах визначається, г-екв/добу:

$$A = 24 \cdot Ж_3 \cdot Q_{\text{Na}} \quad (143)$$

де $Ж_3$ — загальна жорсткість води, яка надходить на Na-катионітні фільтри II-го ступеня, г-екв/м³.

$$A = 24 \cdot 0,1 \cdot 400 = 960 \text{ г-екв/добу}$$

Кількість регенерацій кожного фільтра за добу n визначається:

$$n = \frac{A}{f_{\text{Na}} \cdot H_{\text{ш}} \cdot E_{\text{p}}^{\text{Na}} \cdot a} \quad (144)$$

де $H_{\text{ш}}$ — висота шару катіоніту, м; E_{p}^{Na} — робоча обмінна здатність катіоніту при натрій-катіонуванні II-го ступеня, г-екв/м³, яка визначається:

$$E_{\text{p}}^{\text{Na}} = a_e \cdot \beta_{\text{Na}} \cdot E_{\text{п}} - 0,5 \cdot q \cdot \text{Ж}_3, \quad (145)$$

де a_e — коефіцієнт ефективності регенерацій; β_{Na} — коефіцієнт, враховуючий зниження обмінної здатності катіоніту; $E_{\text{п}}$ — повна обмінна здатність катіоніту за заводськими даними, г-екв/м³; q — питома витрата води на відмивку катіоніту, м³/м³; 0,5 — частка пом'якшення відмивочної води.

$$E_{\text{p}}^{\text{Na}} = 0,64 \cdot 0,57 \cdot 1700 - 0,5 \cdot 8 \cdot 0,1 = 619,76 \text{ г-екв/м}^3;$$

$$n = \frac{960}{6,95 \cdot 1,5 \cdot 619,76 \cdot 3} = 0,05.$$

При відсутності натрію у вихідній воді робоча обмінна здатність катіоніту при пом'якшенні води визначається:

$$n = \frac{960}{6,95 \cdot 1,5 \cdot 619,76 \cdot 3} = 0,05; \quad (146)$$

$$E_{\text{p}}^{\text{Na}} = 0,64 \cdot 1700 - 0,5 \cdot 8 \cdot 0,1 = 1087,6 \text{ г-екв/м}^3.$$

Витрата 100 %-ої повареної солі на одну регенерацію фільтру визначається:

$$Q_{\text{c}}^{\text{Na}} = \frac{E_{\text{p}}^{\text{Na}} \cdot f_{\text{Na}} \cdot H_{\text{ш}} \cdot q_{\text{c}}}{1000}, \text{ кг} \quad (147)$$

де q_{c} — питома витрата солі на регенерацію, г/г-екв.

$$Q_{\text{c}}^{\text{Na}} = \frac{619,76 \cdot 6,95 \cdot 1,5 \cdot 300}{1000} = 1938,3 \text{ кг}.$$

Добова витрата технічної солі на регенерацію фільтрів визначається:

$$Q_{\text{т.с.}} = \frac{Q_{\text{с}}^{\text{Na}} \cdot n \cdot a \cdot 100}{93}, \text{ кг/добу} \quad (148)$$

де 93 — вміст NaCl у технічній солі, %

$$Q_{\text{т.с.}} = \frac{1938,3 \cdot 0,05 \cdot 3 \cdot 100}{93} = 312,6 \text{ кг/добу.}$$

Витрата води на одну регенерацію Na-катіонітного фільтру складається з:

а) витрата води на одну взрихляючу промивку фільтру, м³:

$$Q_{\text{взр.}} = \frac{i \cdot f_{\text{Na}} \cdot 60 \cdot t_{\text{взр.}}}{1000}, \text{ м}^3 \quad (149)$$

де i — інтенсивність взрихляючої промивки фільтрів, л/(с·м²);
 $t_{\text{взр.}}$ — тривалість взрихляючої промивки фільтрів, хв.

$$Q_{\text{взр.}} = \frac{4 \cdot 6,95 \cdot 60 \cdot 30}{1000} = 50,04 \text{ м}^3;$$

б) витрата води на приготування регенераційного розчину солі, м³:

$$Q_{\text{р.р.}} = \frac{Q_{\text{с}}^{\text{Na}} \cdot 100}{1000 \cdot b \cdot \rho_{\text{р.р.}}}, \text{ м}^3 \quad (150)$$

де b — концентрація регенераційного розчину, %; $\rho_{\text{р.р.}}$ — щільність регенераційного розчину, т/м³.

$$Q_{\text{р.р.}} = \frac{1938,3 \cdot 100}{1000 \cdot 9 \cdot 1,041} = 20,69 \text{ м}^3;$$

в) витрата води на відмивку катіоніта від продуктів регенерації, м³:

$$Q_{\text{від.}} = q_{\text{від.}} \cdot f_{\text{Na}} \cdot H_{\text{М}}, \quad (151)$$

де $q_{\text{від.}}$ — питома витрата води на відмивку катіоніту, м³/м³.

$$Q_{\text{від.}} = 8 \cdot 6,95 \cdot 1,5 = 83,4 \text{ м}^3$$

Витрата води на одну регенерацію Na-катіонітного фільтра II-го ступеня без використання відмивочної води на взрихлення складає:

$$Q'_{\text{о.р.}} = Q_{\text{взр.}} + Q_{\text{р.р.}} + Q_{\text{від.}} \quad (152)$$

$$Q'_{o.p.} = 50,04 + 20,69 + 83,4 = 184,13 \text{ м}^3$$

при використанні відмивочної води на взрихлюючу промивку витрата води на одну регенерацію:

$$Q''_{o.p.} = Q_{p.p.} + Q_{від.} \quad (153)$$

$$Q''_{o.p.} = 20,69 + 83,4 = 104,09 \text{ м}^3.$$

Середньогодинна витрата води на особисті потреби Na-катионних фільтрів, м³/год.:

$$Q_{o.p.}^{\Gamma} = \frac{Q_{взр.} \cdot a \cdot n}{24} \quad (154)$$

$$Q_{o.p.}^{\Gamma} = \frac{154,13 \cdot 3 \cdot 0,05}{24} = 0,96 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Міжрегенерацийний період роботи фільтра визначається, год.:

$$T_{Na} = \frac{24}{n} - t_{рег}^{Na}, \quad (155)$$

де $t_{рег}^{Na}$ — час регенерацій фільтра, хв., який визначається:

$$t_{рег}^{Na} = t_{взр.} + t_{p.p.} + t_{відм.} \quad (156)$$

де $t_{взр.}$ — час взрихлюючої промивки фільтра, хв., який визначається за табличними даними; $t_{p.p.}$ — час пропускання регенераційного розчину через фільтр, який визначається:

$$t_{p.p.} = \frac{Q_{p.p.} \cdot 60}{\omega_{p.p.} \cdot f_{Na}}, \quad (157)$$

де $Q_{p.p.}$ — кількість регенераційного розчину, м³; $\omega_{p.p.}$ — швидкість пропускання регенераційного розчину, м/год.

$$t_{p.p.} = \frac{20,69 \cdot 60}{5 \cdot 6,95} = 35,72 \text{ хв.}$$

Час відмивки фільтра від продуктів регенерації визначається за формулою

$$t_{відм.} = \frac{Q_{відм.} \cdot 60}{\omega_{відм.} \cdot f_{Na}}, \text{ хв} \quad (158)$$

де $Q_{\text{відм.}}$ — витрата води на відмивку катіоніту, м^3 ; $\omega_{\text{відм.}}$ — швидкість відмивки, м/год.

$$t_{\text{відм.}} = \frac{83,4 \cdot 60}{6 \cdot 6,95} = 120 \text{ хв};$$

$$t_{\text{рег}}^{\text{Na}} = 30 + 35,72 + 120 = 185,72 \text{ хв};$$

$$T_{\text{Na}} = \frac{24}{0,05} - 185,72 = 294,28 \text{ год.}$$

Кількість одночасно регенованих фільтрів визначається [9]:

$$n_{\text{о.р.}} = \frac{n \cdot a \cdot t_{\text{рег}}^{\text{Na}}}{24} \quad (159)$$

$$n_{\text{о.р.}} = \frac{0,05 \cdot 3 \cdot 185,72}{24} = 1,2 \text{ фільтра.}$$

Розрахунок установки Н-катіонітних фільтрів

Вихідні дані для розрахунку Н-катіонітних фільтрів наведені у табл. 2.15.

Таблиця 2.15. Технологічні дані для розрахунку Н-катіонітних фільтрів

№ п/п	Показник	Нормативні дані
1	Продуктивність установки, $\text{м}^3/\text{год.}$	400
2	Висота шару катіоніту, мм	2000
3	Швидкість фільтрування, м/год. :	
	Нормальна	10—15
	Максимальна	15—20
4	Кількість працюючих фільтрів, шт.	4
5	Розмір зерен катіоніту, мм	0,5—1,1
6	Витрата води на відмивку катіоніту, $\text{м}^3/\text{м}^3$	5
7	Швидкість пропускання відмивочної води, м/год.	10
8	Взривлення катіоніту:	
	інтенсивність, $\text{л}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$	
	тривалість, хв.	15—30

Визначаємо нормальну швидкість фільтрування:

$$\omega_H = \frac{Q_H}{f_H \cdot a}, \text{ м/год.} \quad (160)$$

де Q_H — потужність Н-катіонітної установки, м³/год.; f_H — площа фільтрування Н-катіонітного фільтра, приймається за табличними даними, м²; a — кількість працюючих фільтрів.

$$\omega_H = \frac{400}{6,95 \cdot 4} = 14,4 \text{ м/год.}$$

Визначаємо максимальну швидкість фільтрування:

$$\omega_M = \frac{Q_H}{f_H \cdot (a-1)}, \text{ м/год.} \quad (161)$$

$$\omega_M = \frac{400}{6,95 \cdot (4-1)} = 19,2 \text{ м/год.}$$

Кількість солей жорсткості (A_Γ), яка видаляється на фільтрах, визначається:

$$A_\Gamma = 24 \cdot Q_H (Ж_K - Ж_K^3), \quad (162)$$

де $Ж_K$ — карбонатна жорсткість вихідної води, мг-екв/м³; $Ж_K^3$ — залишкова карбонатна жорсткість, приймається у межах 0,7...1,5 г-екв/ м³.

$$A_\Gamma = 24 \cdot 400(3 - 1,5) = 14400 \text{ г-екв/добу.}$$

Число регенерацій кожного фільтра за добу визначається:

$$n = \frac{A_\Gamma}{f_H \cdot H_{III} \cdot E_p^H \cdot a}, \quad (163)$$

де H_{III} — висота шару катіоніту, м; E_p^H — робоча обмінна здатність сульфовугілля при Н-катіонітній регенерації, г-екв/м³.

$$n = \frac{14400}{6,95 \cdot 2,0 \cdot 240 \cdot 4} = 1,08.$$

Витрата 100 %-ої сірчаної кислоти на одну регенерацію Н-катіонітного фільтра визначається, кг:

$$Q_{К.Г.}^P = \frac{q_K^\Gamma \cdot f_H \cdot H_{III} \cdot E_p^H}{1000}, \text{ кг.} \quad (164)$$

де q_K^Γ — питома витрата сірчаної кислоти, г/г-екв

$$Q_{\text{К.Г.}}^P = \frac{40 \cdot 6,95 \cdot 2 \cdot 240}{1000} = 133,44 \text{ кг.}$$

Витрата технічної сірчаної кислоти на регенерацію фільтрів за добу визначається:

$$Q_{\text{Т.К.}}^\Gamma = \frac{Q_{\text{К.Г.}}^P \cdot n \cdot a \cdot 100}{c}, \text{ кг/добу.} \quad (165)$$

де c — вміст H_2SO_4 у технічній сірчаній кислоті, яка використовується для енергетичних цілей (приймаємо 92 %).

$$Q_{\text{Т.К.}}^\Gamma = \frac{133,44 \cdot 1,08 \cdot 4 \cdot 100}{92} = 626,58 \text{ кг/добу.}$$

Витрата води на одну регенерацію Н-катионітного фільтра складається з:

а) витрати води на взрихляючу промивку фільтру $Q_{\text{взр.}}$, яка визначається:

$$Q_{\text{взр.}} = \frac{i \cdot f_H \cdot 60 \cdot t_{\text{взр.}}}{1000}, \text{ м}^3 \quad (166)$$

де i — інтенсивність взрихляючої промивки фільтрів, л/(с·м²);
 $t_{\text{взр.}}$ — тривалість взрихляючої промивки, хв.

$$Q_{\text{взр.}} = \frac{3 \cdot 6,95 \cdot 60 \cdot 15}{1000} = 18,77 \text{ м}^3$$

б) витрата води на приготування регенераційного розчину кислоти на одну регенерацію:

$$Q_{\text{р.г.}} = \frac{Q_{\text{К.Г.}} \cdot 100}{1000 \cdot b \cdot \rho_{\text{р.г.}}}, \quad (167)$$

де b — концентрація регенераційного розчину, %; $\rho_{\text{р.г.}}$ — щільність регенераційного розчину сірчаної кислоти в залежності від концентрації H_2SO_4 , т/м³;

$$Q_{\text{р.г.}} = \frac{133,44 \cdot 100}{1000 \cdot 2 \cdot 1,824} = 3,66 \text{ м}^3.$$

в) витрата води на відмивку катіоніту від продуктів регенерації:

$$Q_{\text{від.}} = q_{\text{від.}} \cdot f_{\text{Н}} \cdot H_{\text{М}} , \quad (168)$$

де $q_{\text{від.}}$ — питома витрата води на відмивку катіоніту, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

$$Q_{\text{від.}} = 5 \cdot 6,95 \cdot 2 = 69,5 \text{ м}^3 .$$

Витрата води на одну регенерацію воднево-катіонітно фільтру без використання відмивочної води на взрихлення складає:

$$Q_{\text{С.Н.}}^{\text{Н}} = Q_{\text{взр.}} + Q_{\text{р.г.}} + Q_{\text{від.}} \quad (169)$$

$$Q_{\text{С.Н.}}^{\text{Н}} = 18,77 + 3,66 + 69,5 = 91,93 \text{ м}^3$$

з урахуванням використання відмивочної води на взрихляючу промивку фільтрів:

$$Q_{\text{С.Н.Н.}}^{\text{Н}} = Q_{\text{р.г.}} + Q_{\text{від.}} \quad (170)$$

$$Q_{\text{С.Н.Н.}}^{\text{Н}} = 3,66 + 69,5 = 73,16 \text{ м}^3 .$$

Середньогодинна витрата води на особисті потреби Н-катіонітних фільтрів визначається:

$$Q_{\text{С.Н.}}^{\text{Г}} = \frac{Q_{\text{С.Н.}}^{\text{Н}} \cdot n \cdot a}{24} ; \quad (171)$$

$$Q_{\text{С.Н.}}^{\text{Г}} = \frac{91,93 \cdot 1,08 \cdot 4}{24} = 16,55 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Міжрегенерацийний період роботи кожного Н-катіонітного фільтру визначається:

$$T_{\text{Н}} = \frac{24}{n} - t_{\text{рег}}^{\text{Н}} \quad (172)$$

де $t_{\text{рег}}^{\text{Н}}$ — час регенерацій Н-катіонітного фільтра, год.

$$t_{\text{рег}}^{\text{Н}} = \frac{t_{\text{взр.}}^{\text{Н}} + t_{\text{р.р.}}^{\text{Н}} + t_{\text{від.}}^{\text{Н}}}{60} , \quad (173)$$

де $t_{\text{взр.}}^{\text{Н}}$ — час взрихляючої промивки воднево-катіонітного фільтру, який приймаємо за табличних даних, хв.; $t_{\text{р.р.}}^{\text{Н}}$ — час пропускання регенераційного розчину через воднево-катіонітний фільтр, який визначається:

$$t_{\text{p.p.}}^{\text{H}} = \frac{6 \cdot Q_{\text{p.г.}}}{f_{\text{H}}} \quad (174)$$

$$t_{\text{p.p.}}^{\text{H}} = \frac{6 \cdot 3,66}{6,95} = 3,16 \text{ хв.}$$

Час відмивки фільтру від продуктів регенерації розраховується [9]:

$$t_{\text{від}}^{\text{H}} = \frac{6 \cdot Q_{\text{відм.}}}{f_{\text{H}}}, \text{ хв} \quad (175)$$

$$t_{\text{від}}^{\text{H}} = \frac{6 \cdot 69,5}{6,95} = 60 \text{ хв.}$$

$$t_{\text{рег}}^{\text{H}} = \frac{15 + 3,16 + 60}{60} = 1,3 \text{ год.} \quad \text{або } 78,2 \text{ хв.}$$

$$T_{\text{Na}} = \frac{24}{0,09} - 149,76 = 116,9 \text{ год.}$$

ПРИКЛАД 14. Розрахувати адсорбер установки сушки на цеолітах циркуляційного газу, що містить водень з установки каталітичного ріформингу.

Початкові дані:

витрата газу $G = 40000 \text{ м}^3/\text{год.}$;

тиск газу на вході в адсорбер $P = 3,0 \text{ МПа}$;

температура $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$;

точка роси осушеного газу $t_{\text{р}} = -60 \text{ }^\circ\text{C}$;

тривалість циклу адсорбції $\tau = 6 \text{ годин}$;

число циклів доби 4;

середній діаметр часток адсорбенту $0,0025 \text{ м}$;

середня щільність адсорбенту $\rho_{\text{ад}} = 700 \text{ кг/м}^3$.

Склад газу показаний в табл. 2.16

Молекулярна маса газу

$$M = 1/0,1215 = 8,23.$$

Щільність газу при нормальних умовах

$$\rho_{\text{г}} = M/22,4 = 0,3674 \text{ кг/м}^3;$$

вологівміст сирого газу $W_{\text{г}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$

Таблиця 2.16. Склад циркуляційного газу

Компоненти	Мольні частки Y_i	Y_i / M_i
H ₂	0,1740	0,0870
CH ₄	0,3200	0,0700
C ₂ H ₆	0,3100	6,0103
C ₃ H ₈	0,1500	0,0034
C ₄ H ₁₀	0,0460	0,0008
Разом	1,0000	0,1215

РОЗРАХУНОК

Визначаємо максимально допустиму швидкість газу в адсорбері:

$$U_r = (78C \cdot \rho_{ад} \cdot d_{ад} \cdot g / \rho_r)^{0,5} \quad (176)$$

$$U_r = (78 \cdot 0,03 \cdot 700 \cdot 0,0025 \cdot 9,81 / 9,93)^{0,5} = 4 \text{ м/с} = 240 \text{ мм/хв.};$$

де ρ_r — щільність газу при робочих умовах, кг/м³; $\rho_{ад}$ — щільність адсорбенту, кг/м³; C — константа, яка приймається в межах $C = 0,025 \dots 0,033$; g — прискорення сили тяжіння, м/с².

$$\rho = \rho_0 \frac{P \cdot T_0}{P_0 \cdot T} = 0,3674 \frac{3,0 \cdot 273}{0,3 \cdot 303} = 9,93 \text{ кг/м}^3. \quad (177)$$

Приймаємо допустиму лінійну швидкість газу рівної $U_p = 100 \text{ м/хв}$. Об'єм газу, що осушується

$$G = 40000 \cdot 24 = 960000 \text{ м}^3/\text{добу}.$$

Тоді

$$G = G \cdot W_r / n. \quad (178)$$

$$G = 960000 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} / 4 = 264 \text{ кг}.$$

де n — число циклів за добу.

Розраховуємо внутрішній діаметр адсорбера D по формулі

$$D = \sqrt{G / 0,785 \cdot U_n}, \text{ м} \quad (179)$$

де G — об'єм газу, що осушується, м³/хв.

$$G = G_r \frac{T \cdot P_0}{T_0 \cdot P} \cdot \frac{1}{24 \cdot 60} = 96000 \frac{302 \cdot 0,1}{273 \cdot 3,0} \cdot \frac{1}{1440} = 24,7 \text{ м}^3/\text{хв.} \quad (180)$$

$$D = \sqrt{\frac{24,7}{0,785 \cdot 100}} = 0,561 \text{ м.}$$

Приймаємо $D = 1,0$ м.

Лінійна швидкість газу у вільному перерізі складе:

$$U_r = \frac{M}{0,785 \cdot D^2} = \frac{24,7}{0,785 \cdot 1^2} = 31,46 \text{ м/хв.} < U_p. \quad (181)$$

Таким чином, виконується умова $U_r < U_p$.

Визначаємо питоме навантаження шару по воді:

$$g_B = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{0,785 \cdot D^2}; \quad (182)$$

$$g_B = \frac{264}{0,785 \cdot 6 \cdot 1^2} = 0,56 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год.}) = 0,93 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{хв.})$$

Розраховуємо висоту адсорбційної зони:

$$h = 31,3 \frac{g_B \cdot 0,785}{U_1^{0,5506} (P/P_0)^{0,2646}}; \quad (183)$$

$$h = 31,3 \frac{0,93 \cdot 0,785}{31,46^{0,5506} (100)^{0,2646}} = 1,31 \text{ м.}$$

де g_B — питоме навантаження; P/P_0 — відносна вологість газу, що осушується.

Приймаємо висоту шару адсорбенту $H = 5 \cdot D = 5 \cdot 1 = 5$ м.

Знаходимо динамічну рівноважну вологість шару $a_p = 14$ %.

Розраховуємо мінімально необхідну висоту шару каталізатора (адсорбенту) по формулі:

$$h_m = \frac{127,4 \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{ad} \cdot D_{ad}^2 \cdot a_B}, \quad (184)$$

$$h_m = \frac{127,4 \cdot 264}{700 \cdot 1^2 \cdot 12,35} = 2,89 < H_1;$$

де a_d — вологоємність адсорбенту.

$$a_d = \frac{a_p \cdot (H - 0,45h)}{H}; \quad (185)$$

$$a_d = 14 \cdot (5 - 0,45 \cdot 1,31) / 5 = 12,35 \%$$

Отже, прийнята висота шару адсорбенту $H = 5$ м є достатньою.

Задачі для самостійного рішення

1. Досліджується кінетика реакції: $3\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ на нікелевому каталізаторі. Задана ступень перетворення, для якої справедливе кінетичне рівняння, що характеризує швидкість реакції, рівна $x = 0,35$. Насипна щільність каталізатора $\rho_{\text{кат}} = 480 \text{ кг/м}^3$. Визначити об'єм реактора для перетворення 5,2 кмоль/год. CO.

2. Визначити об'єми реакторів ідеального витіснення і повного змішування для реакції окислення SO_2 в SO_3 на ванадієвому каталізаторі для степені перетворення $x_1 = 0,35$ і $x_2 = 0,8$ за наступними даними:

температура процесу — 572 °С;

швидкість реакції описується рівнянням Г. К. Борескова;

витрата газу — 9500 м³/год.;

склад початкового газу, % : SO_2 — 10,5; O_2 — 10,5; $\text{N}_2 = 79$;

константа швидкості реакції рівна 12 с⁻¹;

рівноважний вихід $x_p = 0,8$.

У розчині протікає реакція другого порядку; концентрації початкових речовин рівні. Необхідна ступень перетворення 95 %

досягається за 7 хвилин в періодично діючому реакторі. Визначити необхідний час перебування для двох і триступінчатого реактора змішування.

3. Скласти матеріальний баланс виробництва залізооксидного каталізатора (Fe_2O_3) на 1 т продукту. Сировиною служить залізний купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у вигляді 4Н розчину і 25 %-ва аміачна вода.

Конверсія оксиду вуглецю з водяною парою здійснюється при температурі 510 °С. Визначити склад (% об.) рівноважної газової суміші, якщо початкова кількість водяної пари в 2 рази більше, ніж оксиду вуглецю, а $K_p = 1$.

4. Визначити об'єм каталізатора (для окислення SO_2 в SO_3), якщо час контакту газу з каталізатором $\tau = 0,65$ с, поруватість шару $\varepsilon = 0,4$. Температура в реакційній зоні 545 °С. Витрата газу $V_r = 10\,000$ м³/год.

5. Визначити об'ємну швидкість газу в реакторі окислення SO_2 , якщо лінійна швидкість газу $W = 0,9$ м/с. Діаметр реактора $D = 3$ м, висота шару каталізатора $h_0 = 350$ мм, температура в реакторі 500 °С.

6. Визначити рівноважний вихід при конверсії CO , якщо в початковій парогазовій суміші оксид вуглецю і водяна пара знаходяться: а) в стехіометричному співвідношенні; б) в співвідношенні $\text{H}_2\text{O}:\text{CO} = 0,3$. Константа рівноваги $K = 0,16$.

7. Визначити продуктивність каталізатора синтезу аміаку, кг/(год·л), якщо витрата азотоводневої суміші 22000 м³/год., вміст аміаку в газі після реактора 20,5 % об., об'єм каталізатора в реакторі 1,7 м³.

8. Каталітична реакція $A \rightarrow R$ відбувається в досвідченому реакторі ідеального витіснення, в якому знаходиться 12 см³ каталізатори. Витрата реагенту $A = 20$ л/год., тиск $P = 2,5105$ Па, температура $t = 130$ °С. Результати досліду: $C_A = 0,08$ моль/л; $C_{A1} = 0,07$; міра перетворення $x = 0,45$. Визначити об'єм реактора.

9. Визначити продуктивність, $\text{кг}/(\text{год} \cdot \text{м}^3)$, каталізатора синтезу аміаку, якщо: концентрація NH_3 на виході з реактора 27 % об., на вході 3,2 % об. Об'ємна швидкість газу 46000 год^{-1} .

10. Розрахувати рівноважні виходи аміаку і значення констант рівноваги при температурі $t_1 = 590 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_2 = 480 \text{ }^\circ\text{C}$ і тиску процесу $P = 30 \text{ МПа}$.

11. Розрахувати об'єм реактора витіснення, якщо початкові дані такі: склад газу, % об.: $\text{NO} — 9,5$; $\text{NO}_2 — 1,2$; $\text{O}_2 — 10,0$; газ окислюється в співвідношенні $\text{NO}_2:\text{NO} = 6:1$; витрата газу на вході в реактор $11000 \text{ м}^3/\text{год}$, тиск газу на вході $0,1 \text{ МПа}$.

12. Визначити об'єм реактора для окислення NO . Насипна щільність каталізатора $480 \text{ кг}/\text{м}^3$, тиск процесу $2,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Склад газової суміші, % моль: $\text{NO} — 1,6$; інше повітря. Продуктивність 55 т NO_2 за добу, міра перетворення $x = 0,94$.

13. Синтез аміаку здійснюється в колоні під тиском 32 МПа при температурі $452 \text{ }^\circ\text{C}$. Газ має склад, % об.: $\text{NH}_3 — 16,0$; $\text{N}_2 — 10$; $\text{H}_2 — 74$. Розрахувати співвідношення $\text{N}_2 : \text{H}_2$ в початковому газі.

14. Скласти матеріальний баланс процесу окислення аміаку в оксид азоту на платиновому каталізаторі. Ступінь окислення NH_3 до $\text{NO} — 0,98$; до $\text{N}_2 — 0,03$; до $\text{NO}_2 — 1,27$. Міра абсорбції $0,99$. Вміст NH_3 в аміачно-повітряній суміші $10,2 \%$.

15. Розрахувати необхідну кількість платиноїдних сіток каталізатора, якщо відомо: міра перетворення NH_3 в $\text{NO}_2 = 97 \%$, тиск процесу $0,716 \text{ МПа}$.

16. Розрахувати коефіцієнт дифузії при очищенні викидних газів від фенолу, якщо початкова концентрація його в газі становить $1,6 \%$, ступінь очищення 99% , температура $250 \text{ }^\circ\text{C}$, об'єм викиду $14000 \text{ м}^3/\text{год}$.

17. Визначити висоту шара каталізатора по масопередачі при очищенні газів від фенолу, якщо відомо: початкова концентрація фенолу в газі $2,0 \%$, коефіцієнт масопередачі $60 = 0,05 \text{ м}^2/\text{с}$, питома поверхня каталізатора $a_0 = 1700 \text{ м}^2$.

18. Розрахувати реактор каталітичного очищення хвостових газів абсорбційній колони при наступних початкових даних: об'ємна швидкість газу 2500 год^{-1} , об'єм газу $63000 \text{ м}^3/\text{год}$.

Процес очищення газових викидів від фенолу протікає на каталізаторі фенол–CuO. Визначити об'єм реактора і висоту шару каталізатора, якщо відомо, що діаметр реактора рівний $D = 1,2 \text{ м}$, висота шару каталізатора по масопередачі $h_p = 0,04 \text{ м}$, а висота шару каталізатора по кінетиці $h_r = 0,09 \text{ м}$.

19. Визначити витрату напору в шарі каталізатора при наступних даних: насипна пильність каталізатора 650 кг/м^3 , уявна щільність 1200 кг/м^3 , витрата сировини в реакторі 245000 кг/год ., коефіцієнт стисливості $Z = 0,25$, середній діаметр часток каталізатора $d = 410^{-3} \text{ м}$.

20. Розрахувати витрату газу регенерації каталізатора для повного видалення відкладення, а також тривалість регенерації. Початкові дані: кількість відкладення на каталізаторі $9,0 \%$ мас., склад відкладення, $\%$ мас.: C — 80, S — 9,5, H_2 — 9,5. Відкладення згоряє повністю. Температура регенерації $580 \text{ }^\circ\text{C}$. Залишковий вміст кисню — $0,6 \%$ мас.

21. Визначити висоту шару каталізатора по кінетиці при очищенні газового викиду від толуолу на каталізаторі [Pt/Ni - Cr]. Початкова концентрація толуолу в газі $1,2 \text{ г/м}^3$. Температура в шарі каталізатора рівна $245 \text{ }^\circ\text{C}$.

22. Для очищення води застосовані Na-катіонітні фільтри. Продуктивність фільтра $65 \text{ м}^3/\text{добу}$. Коефіцієнт ефективності регенерації становить $0,8$, коефіцієнт зниження обмінної місткості $0,65$. Повна обмінна місткість для катіоніта КУ-2 — 1700 г-екв/м^3 . Питомі витрати води $4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ катіоніта, жорсткість води 2 г-екв/м^3 . Розрахувати робочу обмінну місткість катіоніту і швидкість фільтрації.

23. Визначити вміст бензолу в газі після адсорбції і ступень використання його після десорбції, якщо відомо: 1400 л газової суміші, утримуючої 5% бензолу, пропускають через шар активно-

го вугілля масою 0,45 кг при температурі 21 °С. З метою десорбції бензолу пропускають перегріту пару при температурі 210 °С.

24. Розрахувати адсорбер безперервної дії для очищення повітря від пар сірковуглецю в апараті з киплячим шаром каталізатора (активне вугілля) при наступних умовах: V — 85000 м³/год; $t_0 = 20$ °С; початкова концентрація сірковуглецю $C_{\text{пит}} = 25 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, кінцева концентрація сірковуглецю $C_{\text{к}} = 0,6$ кг/м³.

25. Визначити число регенерацій Na-катионітного фільтра, якщо його продуктивність 70 м³/год. Висота шару катіоніту 2 м. Жорсткість води, що подається на фільтрацію, 5 г-екв/м³. У роботі знаходяться 4 фільтри.

26. Визначити тривалість τ поглинання активним вугіллям суміші парів етанолу і діетилового ефіру з повітря при 20 °С. Початкова концентрація пароповітряної суміші $C_{\text{п}}$ — 0.005 кг/м³. Швидкість суміші 0,17 м/с. Висота шару адсорбенту 0,5 м.

27. Процес адсорбції протікає в адсорбері безперервної дії з віброкиплячим шаром активного вугілля для очищення повітря від пари ацетону. Витрата суміші 21000 м³/год., початкова концентрація ацетону в суміші $25 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, кінцева — $0,5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Ступінь очищення 98 %.

28. Через адсорбер періодичної дії проходить 220 м³ пароповітряної суміші з концентрацією діетилового ефіру 0,008 г/м³. Температура процесу 20 °С, швидкість потоку 15 м/хв., концентрація діетилового ефіру в суміші на виході $2 \cdot 10^{-6}$ кг/м³. Адсорбент — активне вугілля. Визначити кількість адсорбенту, діаметр адсорбера і тривалість поглинання.

29. Розрахувати рівняння ізотерми адсорбції для катіоніта КУ-2: повна обмінна місткість $x_{\text{п}} = 4,75$ ммоль-екв/г; питомий об'єм $v = 3,0$ см³/м. Середній діаметр гранули $d = 0,9$ мм. Визначити діаметр апарату.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Автоклав 62
Адсорбція 107,266
Активатор (промоутер) 35,38-39
Активація 71,83,182
Активність 35,46,81
Аніони 90
- Бігуни 84
Відновлення 149-150
Вибірковість (селективність) 26,35
Виробництво Алюмосилікатних
катализаторів 61
контактних мас 56
каталітичне 11
- Глобули 42
Гранули 80
- Дифузія 32,44,201,2013
Ємність 92
- Екструзія 57
Енергія активації 11, 24
Гіббса 11,22
Ензимологія 198
- Зшивка хімічна 96
Інгібітор 11,
Іони 87,92,97,100,266
- Колонна сушильна 66
формувальна 65

Коферменти 197

Методи очищення 144

Міцність 37

Номенклатура 15-21

Осадження 58

Отруєння блокування 46

істинне 45

Отрути 135

Піч 79,84

Пори 42-44,

Прожарювання 60,66,240

Каталіз 4, 7, 11, 25,

Каталізатори

АВ-17

АВК-10М 72

АПК-2 73

АПМ-5 110

Бага 81

«Бейс-ЛоК» 75

відпрацьовані 189

в'язані 74,76

Промивання 60

Просочування 173

Процеси

Д-49 109

ДІАП-10 109,111-112,114,156-159,190

гідрування - 481 108

залізні 78,102,126

змішані 21
з бентонітових глин 83
індивідуально-специфічні 25
кислотні 32,103
сольові 102
класифікація 12-14
КДА-1А 167
КУ-2
МВ-5 140
металеві 69
нанесені 40-41
неплатиновий 69,
«Нітро-Лок» 75
Нікель Рінея 81
НТК 116,119,125,164
оксидні 102
очищення 257
осаджені 22, 57
плавленні 22,68
платиновий 6, 24,69, 74
«Про-Лок» 76
рідкі 21
адіабатичні 37,49
відновлення 130
гетерогенні 24,32
гомогенні 24,32,149
екзотермічні 36
ендотермічні 37
каталітичні 31, 49
ізотермічні 49
політермічні 49,51

Реактор 63

СА-1 128,130
скелетні 22,80
СТК 115,170
тведі 21
типи 32
універсальні 25
цементні 155
цеолітові 85
Катіоніти 90
Коагуляція 56
Коефіцієнт
газова постійна 22
дифузії 22,37
постійна Больцмана 37
тарувальний 180
багатошарові 50
каталітичні 205
з нерухомим шаром 54
протиточні 53
КШ (киплячого шару) 53
одношарові 50,219
очищення 146,258
типи реакторів 152
трубчастий 53
Регенерація 47, 76,185,188
Режим
ідеального витіснення 52,54
повного змішування 53,54
Рекристалізація 36
Розчинення 58,238, 240
Силікат 62, 86
Сорбенти 91
Структури

змішані 41
карпускулярні 41
пористі 43
Схема
каталітична 11,
Сушарка 60,66,242
Таблетування 57
Температура
запалювання 35, 36
старіння 37
Теплопровідність 37
Термостійкість 36
Технології
гідроструменеві 179
водоструменеві 180
Ферменти 193
Фільтпрес 62,63,84
Фільтр 267, 271, 275
Фільтрування 60,239
Швидкість
іонного обміну 99
осадження 59
реакції 23, 43,104,215,258
фіктивна 227
Якість 22

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин / І. М. Астрелін, А. К. Запольській, В. І. Супрунчук, Г. М. Прокоф'єва. — Київ : Вища школа, 1992. — 400 с.
2. Марголис Л. Я. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. — Л. : Химия, 1967. — 363 с.
3. Справочник нефтехимика. В 2-х томах. Том 1 / Под ред. С. К. Огородникова. — Л. : Химия, 1978. — 496 с.
4. Попова Н. М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. — Алма-Ата : Наука, 1987. — 224 с.
5. Технология катализаторов / Под ред. проф. И. П. Мухленова. — Л. : Химия, 1989. — 272 с.
6. Катализ в азотной промышленности / Под ред. В. М. Власенко. — Киев : Наукова думка, 1983. — 200 с.
7. Харлампович Г. Д., Кудряшова Р. И. Безотходные технологические процессы в химической промышленности. — М. : Химия, 1978. — 280 с.
8. Winter E. R. The catalytic decomposition of nitric oxide by metallic oxides. — *I. Catal.*, 1971, 22, № 2, p. 158—170.
9. Amirnazmi A., Benson I. E., Boudart M. Oxygen inhibition in the decomposition of NO on metal oxides and platinum. — *I. Catal.*, 1973, 30. — №1., p. 55—65.
10. Ayen R. I., Amirnazmi A. Catalytic reduction of NO₂ with Hydrogen. *Ind. and Eng. Chem. Process, Des. and Develop.*, 1970. 9 № 2, p. 247—254.
11. Хабибулин Р. Р. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов паровой конверсии углеводородного сырья. — М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1986. — 47 с.
12. Катализ в азотной промышленности / Власенко В. М., Самченко Н. П., Атрощенко В. И. и др. — Киев : Наук. думка, 1983. — С. 5—62.

13. Вайль Ю. К., Пугач И. А., Злотников М. Л. Гидропереработка остаточных видов сырья. — М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1984. — 77 с.

14. Радченко Е. Д., Нефедов Б. К., Алиев Р. Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. — М. : Химия, 1987. — 224 с.

15. Дзисько В. А. Основы методов приготовления катализаторов. — Новосибирск : Наука, 1983. — 263 с.

16. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода / Пер. с англ. Под ред. В. П. Семенова. — Л. : Химия, 1973. — 246 с.

17. Использование цементов в катализаторах, носителях и адсорбентах. — М. : НИИТЭХИМ, 1985. — 38 с.

18. Проведение модельной реакции дегидрирования в каталитическом мембранном реакторе. Экспресс-информация «Переработка нефти и нефтехимия». — М. : ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, № 35, 1988. — С. 33—38.

19. Френкель Б. А. Разработка и применение автоматизированных установок для испытания катализаторов процессов нефтепереработки. — М. : ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1983. — 63 с.

20. Журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. Том XXII, № 5. — М. : Химия, 1977. — С. 481—598.

21. Технологія неорганічних речовин. Частина 1. Технологія газів / Волошин М. Д., Шестозуб А. Б., Черненко Я. М., Зеленська Л. О. — Дніпродзержинськ : 2009. — 268 с.

22. Носков А. С., Симагина В. И. Новые отечественные катализаторы и каталитические процессы для азотной промышленности // Химическая промышленность, 2001, № 1. — С. 10—12.

23. Роменський О. В., Каштанов О. Є., Осиченко Є. В., Ведернікова Т. Ф. Каталітичне окиснення аміаку у виробництві азотної кислоти // Хімічна промисловість України, 2001, № 5. — С. 3—4.

24. М. І. Ворожбіян, О. Я. Лобойко, О. В. Кобзев. Вплив гетерогенних умов на окислювальні процеси в технології азотної кислоти // Хімічна промисловість України, 2001, № 4. — С. 36—40.

25. Лукач Ю. Ю., Мікульонок І. О., Рябцев Г. Л. Нові трубчасті мембранні апарати для первопораційного розділення рідких систем // Хімічна промисловість України, 2001, № 2. — С.14—17

26. Волжинский А. И. Регенерация ионитов. — Л. : Химия, 1991. — 240 с.

27. Основные процессы и аппараты химической технологии / Под ред. Ю. И. Дытнерского. — М. : Химия, 1991.— 496 с.

28. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л., ЛОБОЙКО О. Я., ГРИНЬ Г. І. і ін. Технологія зв'язаного азоту : Підручник. За ред. Лобойко О. Я. — Харків : НТУ «ХП», 2007. — 536 с.

29. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / Под ред. Лобойко А. Я. — Х. : Основа, 1993. — 216 с.

30. Аммиак. Вопросы технологии / Под общей редакцией Н. А. Янковского. — Донецк : ГИК «Новая печать», ООО «Лебедь», 2001. — 497 с.

31. Янковський М. А., Демиденко І. М., Мельников Б. І. і ін. Технологія аміаку. — Дніпропетровськ : УДХТУ, 2004. — 300 с.

32. Катализаторы и процессы с их применением в азотной промышленности / Под ред. Н. А. Янковского. Горловка, 1998. — 184 с.

33. Роменський І. М., Радченко В. Є. Дегтярьова І. С. **Кудрявцева**. Оптимізація виробництва залізохромового каталізатора СТК-1 // Хімічна промисловість України, 2001, № 5. — С. 4—6

34. Денисов О. О. Просочування блокової кераміки в технології нанесених каталізаторів щільникової структури. 1. Короткострокове просочування // Хімічна промисловість України, 2001, № 2. — С. 30—34

35. Челядин Л. І., Челядин В. Л. Хіміко-технологічні аспекти утворення та використання вуглецевомінеральних матеріалів // Хімічна промисловість України, 2001, № 4. — С. 8—12.

36. Денисов О. О. Просочування блокової кераміки нанесених каталізаторів щільникової структури. 2. Комбіноване просочування // Хімічна промисловість України, 2001, № 4. — С. 40—42.

37. Обысов М. А., Ефремов В. Н., Обысов А. В. и др. Гидроструйные технологии производства катализаторов // Химическая промышленность, 2001, № 1. — С. 12—18.

38. Юстратов В. П., Краснова Т. А., Астракова Т. В., Юстратова В. Ф. Регенерация активных углей после адсорбции капролактама // Химия и технология воды, 1998, Т.20, № 4. — С. 401—408.

39. Роменський О. В., Каштанов О. Є., Осиченко Є. В., Ведернікова Т. Ф. Промислове випробування регенерованого в ультразвуковому полі каталізатору АПК-2 // Хімічна промисловість України, 2001, № 5. — С. 8—9.

40. Роменський О. В., Попик І. В., Кудрявцева І. С., Павленко О. М. Спосіб добування нікелю з відпрацьованих нікель-алюмінієвих каталізаторів // Хімічна промисловість України, 2001, № 5. — С. 9—11.

41. Промышленная микробиология / Под ред. Н. С. Егорова. — М. : Высшая школа, 1989. — 259 с.

42. Воробьёв Л. И. Техническая микробиология. — М. : Высшая школа, 1987. — 94 с.

43. Біотехнологія / Под ред. А. А. Баева. — М. : Наука, 1984. — 304 с.

44. Имобилизованные ферменты / Под ред. И. В. Березина, В. К. Антонова. — М. : МГУ, 1976. — Т. 1,2. — 358 с.

45. Васильев Б. Т., Отвагина М. И. Технология серной кислоты. — М. : Химия, 1985. — 384 с., ил.

46. Справочник сернокислотчика / Под ред. К. М. Малина. — 2-е изд. — М. : Химия, 1971. — 746 с., ил.

47. Амелин А. Г. Технология серной кислоты. Учебное пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. — М. : Химия, 1983. — 360 с., ил.

48. Технология катализаторов / Под ред. И. П. Мухденова. — Л. : Химия, 1989. — 272 с.

49. Катализ в азотной промышленности / Власенко В. М. Атрощенко В. И. — К. : Наукова думка, 1983. — 200 с.

50. Справочник азотчика. Т. 1,2 / Под ред. Е. Я. Мельникова. — М.-Л. : Химия, 1986. — 296 с.



Черненко Яна Миколаївна

кандидат технічних наук, доцент кафедри Хімічної технології неорганічних речовин, директор Дніпродзержинського комерційного технікуму Дніпровського державного технічного університету



Волошин Микола Дмитрович

доктор технічних наук, професор завідувач кафедри Хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету



Ларичева Людмила Павлівна

кандидат технічних наук, доцент кафедри Хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету