

Технология производства катализаторов

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАТАЛИЗАТОРАМ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРАХ

Выбор катализатора для того или иного процесса определяется как химическим составом, так и его технологическими и экономическими характеристиками. Катализаторы должны иметь надлежащую активность, избирательность, стабильность в работе, малую чувствительность к перегревам, легко регенерироваться, быть механически прочными и т.д.

1) Активность контактных масс.

В качестве меры активности используют интенсивность процесса на данном катализаторе, выражаемую количеством продукта G_n получаемого за 1 час с единицы объема катализатора v :

$$A = \frac{G_n}{v \cdot \tau} - \text{общая активность.}$$

Количество продукта G_n , отнесенное к работающей поверхности катализатора S – удельная активность

$$A_{\text{уд}} = \frac{G_n}{S_{\text{уд}} \cdot \tau} \quad S_{\text{уд}} = \frac{S}{v} \quad ; \quad \frac{S}{v} \quad \frac{1}{\text{м}}$$

Активность катализатора для процессов, протекающих в кинетической области, соответствует его активности в химической реакции. Когда скорости химических и диффузионных стадий каталитического процесса сопоставимы, активность катализатора уже не соответствует его активности в химической реакции и является функцией многих параметров технологического режима и физических свойств катализатора:

$$A=f(C_{\text{кат}}, C_a, C_{\text{и}} \dots C_{\text{п}}, C_{\text{прим}}, T, P, S_{\text{уд}}, d_{\text{з.ср}}, r_{\text{э}}, w, M_{\text{и}}, M_{\text{п}}),$$

где $C_{\text{кат}}, C_a, C_{\text{и}}, C_{\text{п}}, C_{\text{прим}}$ – концентрации катализатора, активатора, исходных веществ, продукта, примесей;

T - температура;

P – давление;

$S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора;

$d_{\text{з.ср.}}$ – средний диаметр зерна;

$r_{\text{э}}$ - эквивалентный радиус пор;

w – линейная скорость потока реагентов;

$M_{\text{и}}, M_{\text{п}}$ – молекулярные массы исходных веществ и продукта.

Влияние *концентрации катализатора* на его активность (на скорость процесса) описывается кинетическим уравнением:

$$u = k \cdot C_{\text{исх.р.}} \cdot C_{\text{кат}}^m,$$

где m – коэффициент, уменьшающийся от 1 до 0 с возрастанием избытка катализатора.

С увеличением $C_{\text{кат}}$ скорость процесса растет, по существу такая концентрация $C_{\text{изб}}$ катализатора, при которой концентрация катализатора перестает влиять на скорость каталитического процесса, т.к. $C_{\text{кат}}^m = 1$ (при $m=0$).

Повышение *концентрации продукта* $C_{\text{п}}$ обычно тормозит общую скорость процесса, т.к. увеличивается поверхность катализатора, занятая продуктом. Сильное повышение концентрации продукта для некоторых реакций приводит к отравлению катализатора.

Повышение *концентрации примесей* $C_{\text{прим}}$ всегда снижает скорость реакции. Незначительное содержание контактных ядов вызывает падение активности в несколько раз.

Влияние *температуры среды* T на скорость процессов, протекающих в кинетической области описывается уравнением Аррениуса:

$$k_r = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где k_r – const скорости процесса.

В диффузионной области константа скорости процесса является функцией коэффициента диффузии, $k_r = f(D)$.

Молекулярная диффузия зависит от температуры:

$$D = a \cdot T^n,$$

где a – коэффициент пропорциональности;

$n = 1,5—2,2$ (в зависимости от того процесс в газовой или жидкой фазе), диффузия в газах выше, чем в жидкостях.

Влияние *структурных характеристик катализатора* ($S_{уд}$, $d_{ср.з}$, $r_э$) на активность очень сильна.

Для *внешнекинетической* и *внешнедиффузионной* областей протекания каталитических процессов, в которых работает только внешняя поверхность катализатора:

$$A = f(S_{\text{внеш.}}),$$

где $S_{\text{внеш.}}$ – внешняя работающая поверхность катализатора (м^2). Следовательно увеличение $S_{\text{внеш.}}$ любыми возможными путями будет повышать активность катализатора.

Для *внутрикинетической* и *внутридиффузионной* областей протекания каталитических процессов, в которых работает как внешняя, так и внутридиффузионная поверхность катализатора.

$$A = f(S_{\text{уд}}),$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора.

$$S_{\text{уд}} = f(d_{\text{ср.з}}, r_{\text{э}})$$

$d_{\text{ср.з}}$ – средний диаметр зерна катализатора;

$r_{\text{э}}$ – эквивалентный радиус пор зерна катализатора.

Для *внутрикинетической* области:

Активность прямо пропорциональна $r_{\text{э}}$ и обратно пропорциональна $d_{\text{ср.з}}$. Поэтому во внутрикинетической области более активны крупнопористые мелкозернистые катализаторы.

Для *внутридиффузионной* области:

Активность прямо пропорциональна $d_{\text{ср.з}}$ и обратно пропорциональна $r_{\text{э}}$. Поэтому во внутридиффузионной области более активны тонкопористые крупнозернистые катализаторы.

2) Избирательность (селективность) действия катализатора имеет весьма большое значение для большинства каталитических процессов органической технологии, в которых термодинамически возможен ряд последовательных и параллельных реакций. Выход целевого продукта повышает не только подбором наиболее селективного катализатора, но и регулированием других параметров технологического режима.

$$K = \frac{G_{\text{цел.пр.}}}{G_{\text{исх.}}}$$

3) Температура зажигания катализатора – это минимальная температура, при которой катализатор начинает работать.

Эта характеристика катализатора особенно важна для реакторов с неподвижным слоем, т.к. в эти аппараты нельзя подавать реагенты при температурах ниже температуры зажигания, т.к. это вызывает постепенное охлаждение всего слоя и прекращение работы реактора. Поэтому в аппаратах с фильтрующим слоем стараются использовать катализаторы с невысокой температурой зажигания, чтобы снизить расход энергии на подогрев исходных реагентов.

Для реакторов со взвешенным слоем эта характеристика катализатора не так важна, т.к. коэффициент теплоотдачи от взвешенного слоя к поверхности теплообмена в десятки раз выше, чем для фильтрующего слоя. Поэтому возможен интенсивный отвод и подвод тепла из слоя без опасения «затухания» или перегрева катализатора. В связи с этим отпадает необходимость подогрева поступающих реагентов до температуры зажигания катализатора, т.к. подогрев легко осуществляется при поступлении в слой за счет его высокой теплопроводности.

*В процессе старения катализатора температура зажигания возрастает.

4)Термостойкость катализатора.

При эксплуатации в течение длительного времени имеет особенно большое значение, т.к. может происходить нарушение химического состава, огрубление структуры зерен и даже спекание.

Внешним признаком *спекания* катализатора является уменьшение размеров зерен, приводящее к сокращению пористости и увеличению плотности. Сущность явления заключается в самопроизвольном заполнении веществом свободного пространства внутри зерен и между ними при длительном воздействии высоких температур.

5)Теплопроводность зерен катализатора.

Чем более теплопроводный катализатор, тем лучше, т.к. это способствует выравниванию температуры в слое (устраняются местные перегревы).

6) Прочность и износоустойчивость зерен катализатора должны обеспечивать его эксплуатацию в реакторе в течение нескольких лет. В неподвижном слое катализатор теряет прочность вследствие изменения температур, давления слоя вышележащих зерен.

В кипящем слое катализатор теряет прочность при ударах зерен и трении друг от друга, о стенки реактора.

7)Стойкость катализатора к действию возможных контактных ядов – один из важнейших критериев при сравнении различных катализаторов, пригодных для данной реакции.

8) Малая стоимость катализатора.

Снижение себестоимости катализатора достигается в основном заменой дорогостоящих металлов (Pt,Ag), входящих в состав контактных масс, менее активными, но более дешевыми (оксиды железа, хрома, ванадия).

Состав промышленных контактных масс

Промышленные твердые стабилизаторы, которые иногда называют контактами, обычно не являются индивидуальными веществами. Они представляют собой, как правило, сложную смесь, которая называется *контактной массой*. В состав различных контактных масс входят в определенных сочетаниях соединения почти всех элементов.

Они могут быть:

1. в элементарной форме (металлические катализаторы, активные угли);
2. в виде простых соединений (оксиды, сульфиды, галогениды);
3. в виде сложных соединений (комплексы металлов с органическими лигандами, соединения белковой природы - ферменты).

Сложность состава может быть следствием 3-х причин:

1. промотирования (модифицирования);
2. применения в качестве катализаторов смеси нескольких активных веществ;
3. использования катализаторов на носителях.

1. Промотированные катализаторы.

Промотором (активатором) называют добавку к катализатору небольшого количества другого вещества, которое может само по себе каталитически неактивным в отношении данной реакции, но сильно повышает активность катализатора. Некоторые добавки (промоторы, модификаторы) могут изменять не только активность, но и избирательность контактной массы, влиять на стабильность работы, термическую устойчивость, т.е. модифицировать свойства катализатора в нужную сторону.

Различают несколько видов модификаторов по механизму их действия:

- а) электронные промоторы – механизм их действия сводится к изменению электронных состояний в кристалле катализатора (например, повышение активности медного катализатора введением небольших количеств никеля);
- б) фазовые модификаторы – способствуют образованию или сохранению в катализаторе фазы, обладающей наибольшей активностью (в меднохромовых катализаторах гидрирования, оксид хрома препятствует полному восстановлению CuO в неактивную Cu);
- в) структурные модификаторы – стимулируют пористую структуру контакта, которая без модификаторов может быть нарушена вследствие спекания.

Повышение активности катализатора зависит от количества активатора. Существует оптимальная концентрация активатора, соответствующая наивысшей активности катализатора. Избыток активатора может вызвать экранирование собственно катализатора в зернах контактной массы.

2. Смешанные контактные массы.

Отличаются от промотированных тем, что добавки к основному компоненту вводятся в соизмеримых количествах и являются каталитически активными в отношении данной реакции.

Причины, по которым смешанные катализаторы обладают большей активностью и лучшими свойствами, чем однокомпонентные:

- компоненты смешанного катализатора в процессе его формирования могут реагировать между собой с образованием нового, более активного соединения (например, железомолибденовый катализатор окисления CH_3OH представляет собой молибдат железа, получающийся в результате взаимодействия оксида молибдена и железа): $\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$;
- повышение активности может быть следствием образования твердого раствора одного компонента в другом или их сплаве;
- повышенная активность смешанных контактов может быть объяснена тем, что каталитическая реакция протекает на границе раздела фаз и на нее влияют различного типа поверхности.

3. Катализаторы на носителях

наиболее распространенный тип сложных контактных масс.

В них активная составляющая наносится на носитель (брегер) – термостойкое, инертное, пористое вещество; он составляет большую часть контактной массы.

Применение носителя обеспечивает:

- увеличение рабочей поверхности катализатора за счет создания пористой структуры катализатора;
- прочность катализатора;
- термостойкость катализатора;
- изменяет теплопроводность катализатора;
- уменьшает стоимость;
- в некоторых случаях повышает активность катализатора за счет взаимодействия с собственно каталитическим веществом.

При выборе носителей следует учитывать:

- химический состав носителя;
- пористость структуры носителя;
- физические свойства поверхности (температура, теплопроводность);
- количество и концентрацию активных веществ, которые могут быть распределены на поверхности носителя;
- селективную поверхность носителя.

Пористая структура контактных масс (носителей)

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

Пористая структура катализатора включает в себя ряд характеристик: радиус пор r , их объем v и поверхность S .

Большинство адсорбентов и катализаторов по характеру их пористой структуры можно разделить на два типа:

- губчатой структуры;
- ксерогели (глобулярной, корпускулярной структуры).

Катализаторы губчатой структуры представляют собой сплошное твердое тело, пронизанное конусными, цилиндрическими и бутылкообразными порами, образовавшимися при выделении из этого тела летучих или растворимых продуктов в результате сушки или обработки агрессивными жидкостями и газами (выщелачивание, обжиг и т.д.).

Пористая структура ксерогелей описывается глобулярной (или корпускулярной) моделью, согласно которой твердое вещество состоит из соприкасающихся или сросшихся частиц; поры представляют собой пустоты между ними.

Благодаря успехам электронной микроскопии было установлено, что большинство катализаторов имеют глобулярное (корпускулярное) строение. В глобулярных системах определяющими являются два главных параметра: размер глобул и плотность упаковки. Их изменения определяют наблюдаемое многообразие пористых структур. Измеряемые характеристики пористого тела (удельная поверхность, объем и размер пор), а также различные свойства (адсорбционные, диффузионные, механические и др.) являются функцией этих двух параметров.

Плотность упаковки численно выражают *пористостью* – долей объема пор в общем объеме пористого тела

$$\varphi = \frac{v}{v + v_2}$$

v, v_2 – объем пор и глобул соответственно.

Пористые катализаторы классифицируются не только по характеру их пористой структуры (по геометрии пор), но и по *размерам пор*. Выделяют пористые тела с:

- микропорами, их размер до $2 \text{ нм} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$;
- мезопорами, их размер 2-50 нм;
- макропорами, их размер больше 50 нм.

Формирование пористой структуры катализаторов.

Пористость катализаторов формируют различными способами в зависимости от типа структуры, которую необходимо получить (губчатая или глобулярная).

При формировании *губчатой* пористой структуры, об этом мы говорили вначале: сплошное твердое тело подвергают обработке агрессивными жидкостями или газами, затем обжигу. В результате этого из тела выделяются летучие или растворимые продукты с образованием пор.

Что касается *глобулярных* структур, то они образованы частицами, расположенными определенным образом. Проблема получения катализатора с заданной пористостью может быть сведена к образованию первичных частиц нужного размера, упакованных определенным способом.

Формирование частиц нужного размера и их определенная упаковка осуществляется на той стадии приготовления катализатора, когда исходные компоненты находятся в подвижном состоянии (растворы, расплавы, золи). Например, изменением концентрации и pH растворов, золь можно регулировать размер глобул и пор: при низких значениях pH получают высокоразвитые поверхности (глобулы небольшого размера); при увеличении pH – глобулы коагулируют в агрегаты, что обуславливается снижением пористости.

Существует ряд методов модифицирования (изменения) сформированной глобулярной пористой структуры:

а) метод геометрического модифицирования.

Приводит к росту частиц, сглаживанию их поверхности и получению весьма однородных пор. Это достигается при обработке паром и прокаливании. При прокаливании (например, алюмосиликатов) удельная поверхность катализатора сокращается пропорционально уменьшению объема пор. При обработке паром объем пор уменьшается медленнее, чем удельная поверхность катализатора и размеры пор резко увеличиваются;

б) метод физико-химической модификации макроструктуры носителей.

Заключается в пропитке носителя раствором химического модификатора (соли ванадия, соли фосфорной кислоты) с последующим прокаливанием этого носителя при определенной температуре в течение определенного времени. В результате этого происходит трансформация макроструктуры носителя (изменяется его пористость). Причем структурные преобразования необратимы, т.е. на модифицированный носитель затем можно наносить необходимый катализатор.

Т.о. известные механизмы формирования и модификации макроструктуры носителей и катализаторов способствуют сознательному поиску путей управления структурой катализаторов.

Способы производства контактных масс

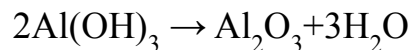
Качество катализаторов определяет основные показатели химических производств, использующих контактные массы: выход продукта, интенсивность процесса, длительность непрерывной работы реакторов.

Даже при известной рецептуре выпуск катализатора требуемого состава является сложной задачей, не говоря о разработке и выпуске новых образцов. Поэтому для успешного развития производства контактных масс необходимы глубокие научные исследования. Для получения катализатора заданного состава, структуры и прочности необходимо строжайшее сохранение соотношения исходных компонентов, отсутствие в них примесей, соблюдение технологических параметров (температуры, давления, концентрации и т.д.).

Основные этапы производства контактных масс

1. Получение исходного материала, который обычно кроме веществ, входящих в состав конечного катализатора, содержит вещества, подлежащие удалению;
2. Выделение соединения, которое является собственно катализатором. Из исходного материала различными способами (термическим разложением, выщелачиванием) удаляют лишние вещества.

Например, для производства катализатора Al_2O_3 исходным материалом является гель $\text{Al}(\text{OH})_3$, из которого термическим разложением получают оксид алюминия, удаляя при этом ненужную воду:



3. Изменение состава катализатора – введение всевозможных добавок.

Требования к исходному материалу

Исходное сырье для приготовления контактных масс должно удовлетворять определенным требованиям:

1. Однородность химического состава.

Однородность химического состава определяется в первую очередь постоянством химического состава сырья, размером частиц в нем, влажностью, способом и продолжительностью перемешивания исходных составляющих, а также условиями транспортировки и хранения сырья.

2. Постоянство фазового состава сырья.

Фазовый состав может влиять на пористую структуру катализатора.

Например, оксид алюминия, полученный из байерита (тригидратная форма $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), имеет большую удельную поверхность и меньший диаметр пор, чем оксид алюминия, полученный из белита (моногидратная форма $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

3. Отсутствие вредных примесей в сырье.

Некоторые вещества в очень незначительных количествах сильно уменьшают активность и избирательность катализатора. Основное количество нежелательных примесей находится в сырье. Практическая допускаемая степень загрязнения может колебаться в широких пределах по различным примесям в сырье: нормы загрязнения сырья в отношении безвредных примесей могут быть менее строгими, нежели для примесей, являющихся каталитическими ядами.

Например, серебряные катализаторы окисления этилена до оксида этилена очень чувствительны к содержанию серы. Ванадиевые же катализаторы окисления ароматических углеводородов практически не чувствительны к большим дозам серы и ее соединений.

Нецелесообразно применять в производстве катализаторов особо чистые сорта сырья, т.к. дополнительная очистка очень удорожает и без того дорогостоящие процессы производства катализаторов.

Другой возможный источник примесей – техническая вода, используемая для растворения, разбавления, промывки и т.д. При особо важных операциях в ряде производств используют очищенную или даже дистиллированную воду.

Важен выбор материала оборудования, в котором готовят катализатор. Аппаратура должна быть антикоррозионной, не должна образовывать окалину.

4. Возможно меньшая стоимость сырья.

Способы формовки катализаторов и носителей.

1. Экструзия.

При этом способе формовки: влажный осадок выдавливают в виде шнура из непрерывно действующего шнекового или гидравлического пресса. Форма и поперечный размер гранул определяются отверстиями в формирующей головке пресса. На выходе из пресса шнур контактной массы режут вращающимся ножом или натянутой струной, а образующиеся цилиндрики подхватываются ленточным транспортером.

2. Таблетирование.

Проводят на таблеточных машинах под давлением до 30 МПа (300 кгс/см²). В зависимости от формы матрицы получают гранулы в виде цилиндров, колец и т.д. При плохом таблетировании к порошку добавляют связующие материалы: тальк, графит, жидкое стекло.

3. Вмазывание пасты.

Паста контактной массы вмазывается в отверстия перфарированной стальной пластины. Размер получаемых гранул определяется толщиной пластины и диаметром отверстий. После подсушки гранулы выбивают пластины специальным штампом либо выдавливают сжатым воздухом.

4. Гранулирование на тарельчатом грануляторе.

Используют при изготовлении контактов механическим смешением порошков различных компонентов.

5. Коагуляция в котле и сушка в распылительной сушилке.

Этим способом формируют износоустойчивые контакты, используемые для работы в кипящем слое. При этом способе получают высокопрочные сферические гранулы. Контактную массу в виде коллоидного раствора (золя) распыляют сжатым воздухом в слой формовочного масла (например, трансформаторное масло определенной вязкости). Образующиеся в результате распыления мельчайшие капельки золя по мере прохождения через слой масла принимают форму микросфер и переходят в твердый гель, мицеллы соединяются при этом в более крупные агрегаты, вырастают в нити, переплетающиеся в густую сеть. В процессе формования необходимо поддерживать температуру -10-12С, т.к. повышение температуры ускоряет коагуляцию и усложняет формование. Полученный таким образом гель содержит 90% воды и 10% сухого вещества. После некоторого стояния происходит процесс самопроизвольного уменьшения объема гелей, сопровождающийся выделением жидкой фазы (интермицелярной жидкости), этот процесс называют *синерезисом*. При синерезисе происходит уплотнение геля, между мицеллами образуются поры, в гидрогеле создается структура, обеспечивающая высокую механическую прочность катализатора, минимальное его разрушение при сушке и прокаливании.

Полученную таким образом контактную массу сушат в распылительной сушилке и прокаливают.

Различные способы формовки влияют на удельную поверхность и пористую структуру контактных масс, определяют механическую прочность гранул (очень прочные – при коагуляции в копке; малопрочные – при таблетировании и размоле).

Методы приготовления катализаторов.

Катализаторы классифицируют (об этом мы уже говорили в лекции №1) по способам производства, учитывая методы приготовления и химическую природу катализатора и выделяют следующие типы:

- осажденные
- на носителях
- полученные механическим смешением компонентов
- плавленные
- скелетные
- природные
- органические

Метод приготовления определяет степень дисперсности каталитического компонента, пористую структуру и активность контактной массы.