

# **Осажденные контактные массы**

Осажденные контактные массы получают методом соосаждения компонентов из растворов (получают примерно 80% катализаторов и носителей).

Преимущество метода: позволяет в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность катализаторов.

Недостаток метода: значительный расход реактивов, большое количество сточных вод.

В зависимости от природы выдающего осадка, эти контактные массы делят на:

- солевые (осадок - соль);
- кислотные (осадок – кремниевая или алюмокремниевая кислота при производстве силикагелей, алюмогелей);
- оксидные (осадок – аморфный гидроксид  $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ , который при термообработке переходит в оксид Fe).

## **Общая технологическая схема приготовления осажденных катализаторов**

Различают два варианта технологической схемы приготовления осажденных катализаторов, которые отличаются способом формовки катализатора (сухой и влажный).

Схема приготовления осажденных катализаторов при сухом способе формовки:

Растворение → осаждение → фильтрование → промывка осадка → сушка осадка → прокаливание катализатора → измельчение → сухая формовка катализатора

Схема приготовления осажденных катализаторов при влажном способе формовки:

Растворение → осаждение → фильтрование → промывка осадка → формовка катализатора → сушка гранул → прокаливание катализатора.

*Растворение* – процесс перехода твердой фазы в жидкую. В растворенном и в значительной мере диссоциированном состоянии увеличиваются подвижность и химическая активность молекул.

Факторы, ускоряющие процесс растворения:

- перемешивание обеспечивает равномерное распределение твердых частиц в жидкой фазе;
- повышение температуры обеспечивает увеличение коэффициента диффузии вследствие уменьшения вязкости жидкой фазы;
- измельчение исходного сырья

*Осаждение* – процесс образования твердой фазы в результате химической реакции при сливании растворов исходных компонентов.

Переход растворенного вещества в осадок – совокупность двух процессов: образование зародышей твердой фазы и роста кристаллов.

Факторы, ускоряющие кристаллизацию (осаждение):

- понижение температуры;
- увеличение концентрации исходных растворов до насыщенных;
- перемешивание (вносит энергию, необходимую для начала процесса кристаллизации);
- воздействие электрического поля;
- использование осадителя (вещества, при добавлении которого нарушается равновесие в системе и начинается кристаллизация).

Характер выделяющегося осадка (дисперсность, пористость, форма частиц) определяется:

- температурой осаждения;
- рН среды;
- исходным составом раствора;
- концентрацией раствора;
- интенсивностью перемешивания;
- способом осаждения (периодическое или непрерывное).

Периодическое осаждение: осадитель периодически вводят в раствор, при этом получающийся осадок выводится из реактора периодически, т.е. условия осаждения непрерывно изменяющиеся (концентрация, рН).

Это приводит к тому, что получающийся по составу неоднородный (дисперсность, пористость).

При непрерывном осаждении на протяжении всего процесса в реактор подают растворы исходных компонентов, а из реактора непрерывно отводят получающийся осадок в виде суспензии или пульпы. Условия осаждения – постоянны, продукт – более однородный.

### *Фильтрация и промывка.*

В зависимости от свойств осадка, а также специфики последующих операций переработки осадка используют фильтры разнообразных конструкций: барабанные, дисковые, фильтр-прессы.

Для удаления из осадка компонентов фильтрата осуществляют его промывку на фильтре.

После фильтрации и промывки осадки содержат 25-30%  $H_2O$ , которую необходимо удалить, т.е. провести сушку.

### *Сушка.*

По способу подвода теплоты различают сушку:

- конвективную – непосредственное соприкосновение осадка с сушильным агентом (например, горячим воздухом);
- контактную – передача теплоты от стенки сушилки к материалу за счет теплопроводности материала;
- электрическую – с использованием токов высокой частоты.

Распылительная сушка – по существу является конвективным методом. При такой сушке сухие частицы получают при испарении влаги из мелких капель диспергированного раствора или суспензии. Этот метод позволяет заменить процессы фильтрации, сушки и формования, но требует больших затрат энергии.

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

*Прокаливание* – один из важных этапов. Условия прокаливания (температура, время, среда) в значительной степени определяют средний диаметр пор и размер поверхности контактной массы.

Обычно прокаливание проводят при температуре равной или выше температуры каталитической реакции.

*Формовка* (способы обсуждались в начале лекции).

Сухие способы формовки: таблетирование, гранулирование, дробление.

Влажные способы – различные способы формовки влажной пасты.

## Производство алюмосиликатных катализаторов

Алюмосиликатные катализаторы представляют собой смешанные оксиды алюминия и кремния, содержащие в качестве активатора небольшие количества воды. Используются в процессах крекинга, алкилирования, полимеризации.

В процессе их приготовления происходит поликонденсация гелей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  с образованием связей – Si-O-Al-

Технология микросферического катализатора.

Химический состав катализатора:

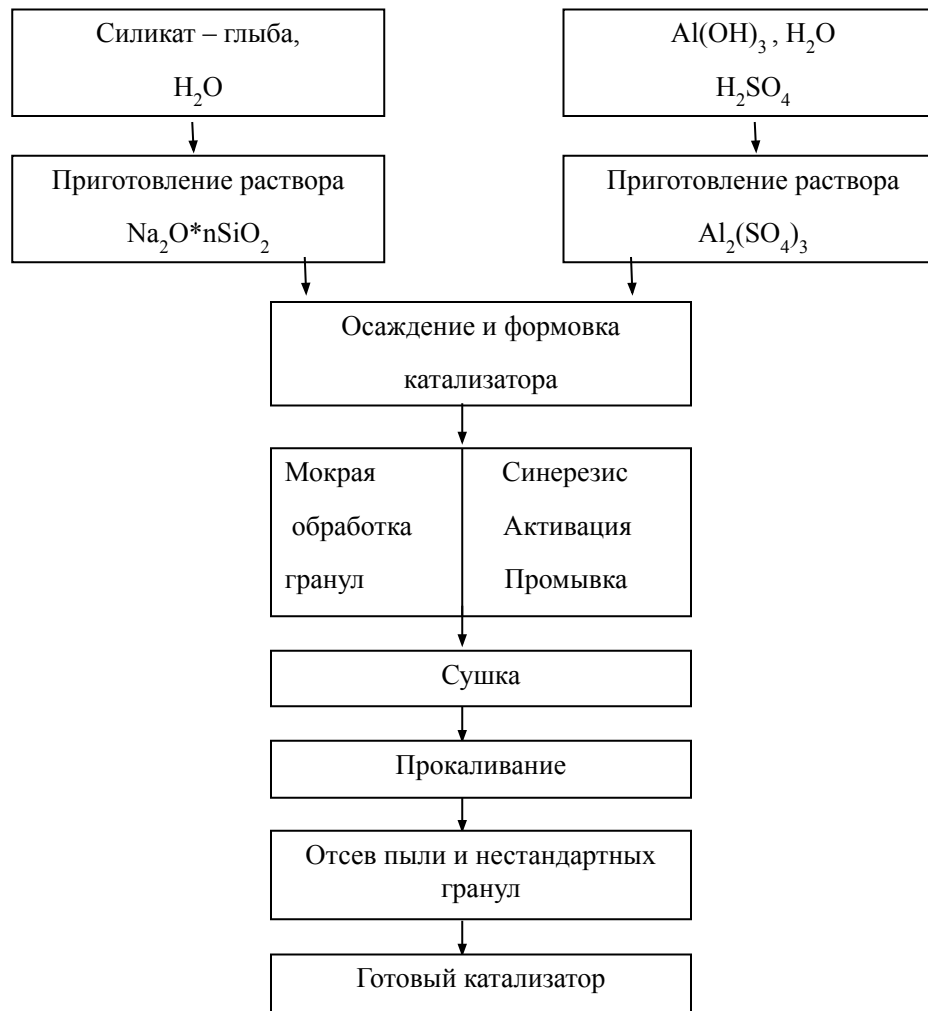
$\text{SiO}_2$                     86-87% (масс)

$\text{Al}_2\text{O}_3$                     12-13% (масс)

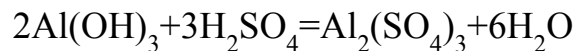
$\text{CaO}$ ,  $\text{NaO}_2$ ,  $\text{MgO}$  – 1% масс.

Катализаторная фабрика имеет три основных отделения: сырьевое, формовочно-промывное и сушильно-прокалочное. Рассмотрим по стадиям технологическую схему производства.





1) Сырьевое отделение состоит из 2-х блоков: приготовления жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ ) и сернокислого раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Раствор жидкого стекла готовят из силикатниевых кислот ( $n\text{SiO}_2\cdot m\text{Na}_2\text{O}$ ). Силикат глыбу готовят на стекольных заводах. Ее дробят (размер частиц 10-15мм) и смешивают с водой во вращающихся автоклавах при  $T=200-220\text{C}$ ,  $p=0,5\text{МПа}$ . При этом получают раствор жидкого стекла с определенной плотностью ( $\zeta=1,45\text{ г/см}_3$ ). Сульфат Al получают по реакции:



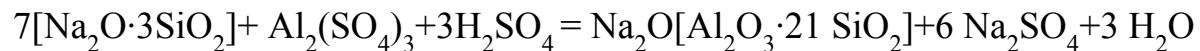
в свинцованном изнутри реакторе при  $T=100\text{C}$  с непрерывным перемешиванием паром.

Концентрация кислоты в готовом растворе 2-3 г/л.

Оба раствора фильтруют и подают в формовочно-промывное отделение.

2) Формовочно-промывное отделение включает узел формовки микросферического алюмосиликатного гидрогеля и узел его мокрой обработки.

При смешении растворов жидкого стекла и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  образуется коллоидный раствор:



Для того, чтобы гранулы катализатора не были рыхлыми и широкопористыми используют раствор  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , подкисленный серной кислотой. Для получения микросферического катализатора струю золя распыляют сжатым воздухом в слой формовочного масла, т.е. способ формовки – коагуляция в капле (рассмотренный ранее).

Активация катализатора заключается в его обработке раствором 0,1н сульфата Al, в результате чего идет катионообмен: неактивные  $\text{Na}^+$  обмениваются на активные  $\text{Al}^{3+}$ . Продолжительность процесса – 12 часов, при этом содержание натрия в катализаторе – 0,2%. После активации гранулы промывают водой для удаления  $\text{SO}_4^{4-}$  и  $\text{Na}^+$  и др. вредных примесей в промывочных чанах в течении 24 часов при 45-50С. Для промывки используют химически очищенную воду, т.к. присутствующие в воде катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  могут обмениваться на  $\text{Al}^{3+}$ , введенные на стадии активации.

Сушильно-прокалочное отделение.

В это отделение катализатор попадает в виде водной суспензии, которую сушат в вертикальной распылительной сушке в токе горячих дымовых газов, движущихся вниз вверх (противоток с суспензией).

Прокаливают микросферы в печи кипящего слоя, в которой снизу подаются дымовые газы так, чтобы достигалось полное взвешивание катализатора. Прокаливание ведут 10 часов при  $T=600-650\text{C}$ . Средняя влажность прокаленного катализатора 0,8-1,0%.