

Синтез оксидных цементсодержащих катализаторов.

Определение активности катализаторов

в реакции разложения озона

Егорова Г.В., Ткаченко С.Н.

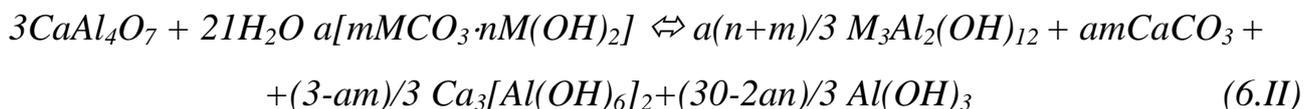
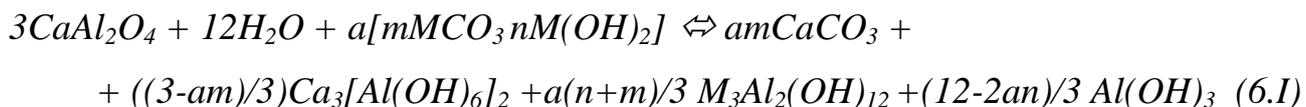
Целью задачи является получение катализатора на основе оксидов переходных металлов (Ni, Cu, Fe, Mn и др.) и цемента талюма (смеси моно- и диалюминатов кальция), а также определение активности этого катализатора в реакции разложения озона.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Цементсодержащие катализаторы на основе оксидов металлов обладают рядом преимуществ - высокой механической прочностью, термостабильностью, устойчивостью к закоксовыванию, сохранением активности во влажных потоках. В связи с этим они нашли широкое применение на практике: в процессах гидрирования органических соединений, разложения аммиака, дегидрирования, окисления [1]. Так, в лаборатории КГЭ разработаны катализаторы гопталюмы серии ГТТ на основе оксидов Mn, Cu и Ni, активно используемые в настоящее время в химических технологиях с участием озона [2].

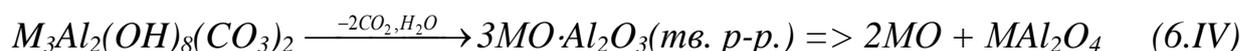
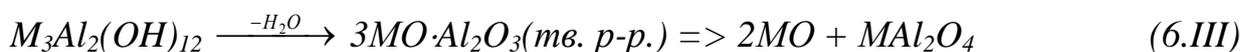
Первая часть задачи посвящена синтезу катализатора. В синтезе цементсодержащих катализаторов обычно совмещают процессы формирования каталитических контактов и гидратационного затвердевания цемента, при этом исходные компоненты смешивают до получения однородной смеси, которую в той или иной форме зерна (таблетки, экструдаты) подвергают гидротермальному синтезу. В качестве исходных компонентов для приготовления активной фазы катализатора используют обычно гидрокарбонаты соответствующих металлов. В водной среде основные карбонаты металлов вступают в реакцию с алюминатом кальция с образованием многофазной системы. При этом в зависимости от условий образуются гидроксоалюминаты и гидроксиды каталитически активных металлов, карбонат и гидроксид кальция, гидроксид алюминия и $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$.

В целом, реакции гидроксокарбонатов металлов с моно- и диалюминатами кальция описываются уравнениями:



где $n > m$; $m=1,2$; $n=1,2,3$

Термолиз образующихся в результате химического воздействия соединений, включающих активный компонент, описывается уравнениями:



Гидроксоалюминат металла, образующийся по реакциям (6.I) и (6.II), разлагается при нагревании по уравнению (6.III) с образованием слабокристаллизованного неупорядоченного твердого раствора $MO \cdot Al_2O_3$, структура которого совершенствуется при температуре порядка 400°C.

Рентгенофазовый анализ, термографические и спектральные исследования подтверждают схему превращения с образованием многофазной системы с развитой поверхностью. Изменение соотношений Al_2O_3 , $CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$ позволяет регулировать дисперсный и фазовый состав цементсодержащих катализаторов и их механическую прочность.

Вторая часть задачи предусматривает определение активности полученного катализатора в реакции разложения озона. Каталитическая активность – это скорость каталитической реакции, отнесенная к единице – массы, объёма, поверхности катализатора. В связи с проблемой атмосферного озона в физикохимии атмосферы для характеристики активности материалов используют безразмерную величину γ - число активных столкновений с поверхностью, приводящих к разложению озона. В литературе неоднократно был показан первый порядок реакции разложения озона на твердых поверхностях. В этом случае можно показать, что число активных столкновений [3] равно:

$$\gamma = 4w \frac{\ln \frac{C_0}{C}}{uS}, \quad (6.1)$$

где C_0 и C - концентрация озона на входе и выходе реактора соответственно, w - объемная скорость потока, u - тепловая скорость молекул, S - внешняя поверхность гранул катализатора.

Заметим, что в ряде работ, например [4], при изучении влияния процессов переноса вещества – внутренней и внешней диффузии – на кинетику разложения озона было показано, что разложение озона происходит в основном на внешней поверхности гранул катализатора.

Обратимся к выводу уравнения (6.1), Рассмотрим сосуд с активными стенками объемом V и поверхностью S . Число молекул, разлагающихся на стенках, равно их числу, уходящему из объема. Реакция разложения озона – реакция первого порядка, поэтому число молекул, уходящих из объема, будет определяться выражением:

$$dN = V \cdot k \cdot [O_3] \cdot dt, \quad (6.2)$$

где k – константа скорости реакции разложения озона.

Число всех столкновений за время dt определяется выражением:

$$M = S \cdot [O_3] \cdot u \cdot \frac{dt}{4}, \quad (6.3)$$

где u – тепловая скорость молекул озона.

Тогда выражение для γ будет определяться формулой:

$$\gamma = \frac{4 \cdot k \cdot V}{u \cdot S}. \quad (6.4)$$

Для случая идеального вытеснения константа скорости реакции первого порядка может быть записана в виде выражения:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C} = \frac{w}{V} \cdot \ln \frac{C_0}{C}, \quad (6.5)$$

где C_0 и C – входная и выходная концентрации озона, t – время контакта газа с катализатором, w – объемная скорость потока.

Объединяя выражения (6.4) и (6.5), получим (6.1). Таким образом, для определения γ необходимо знать из экспериментальных данных начальную и конечную концентрации озона, а также рассчитать внешнюю поверхность

катализатора S и тепловую скорость молекул озона u из молекулярно-кинетической теории газов.

Используя безразмерную величину γ , удобно проводить сравнение активности различных катализаторов. Для наиболее эффективных катализаторов разложения озона $\gamma \sim 10^{-4}$.

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

Что такое талюм?

Какие конкретные реакции гидротермального синтеза цементсодержащих катализаторов определяют в дальнейшем их отличительные свойства?

Какие вещества являются продуктами термолиза? Каков их фазовый состав?

Что такое γ ? Чем удобен этот параметр? Какова его размерность?

Как параметр γ связан с константой скорости реакции?

Сколько молекул озона из 10000 должны разложиться, сталкиваясь с поверхностью наиболее активных катализаторов?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

III.1. Приготовление катализатора

Состав катализатора задается преподавателем. Производится расчет количеств исходных компонентов: талюма, гидрокарбонатов соответствующих металлов, глины в качестве пластификатора. Предположим, что задан катализатор состава: 33% талюма, 7% глины, 40% MnO_2 , 20% CuO . Для расчета количества гидрокарбонатов марганца и меди необходимо учесть процентный состав окислов в соответствующих солях, что обычно маркируется на этикетке упаковки химических реактивов. Состав оксидов в соответствующих солях может меняться в достаточно широких пределах.

Синтез катализатора на основе талюма и соответствующих оксидов осуществляется гидротермальным методом следующим образом:

1. Приготовленная смесь компонентов синтезируемого катализатора тщательно перетирается в агатовой ступке до получения однородного порошка.

2. Вводится небольшое количество воды, и приготовленная смесь пропускается через шнековый экструдер с ручным приводом. В результате образуются экструдаты диаметром 1,8 мм и длиной 4-20 мм.

3. Полученные экструдаты оставляются на сутки на влажной фильтровальной бумаге для предварительного «схватывания» каталитической композиции.

4. Затем гранулы катализатора подвергаются гидротермальной обработке. Для этого их помещают в химический стакан с дистиллированной водой при комнатной температуре и ставят в термостат, постепенно повышая температуру воды в термостате до 80-90°C. После её достижения, в последующие 3 - 4 часа, продолжается гидротермальный синтез, сопровождаемый соответствующими реакциями гидролиза и обмена (см. схему реакций во введении).

5. После проведения гидротермальной обработки, стакан с экструдатами извлекают из термостата и охлаждаются до комнатной температуры; экструдаты отфильтровывают.

6. Проводится 2-х стадийный термолиз: сначала экструдаты помещаются в сушильный шкаф с температурой 190 - 200°C на 2 - 3 часа, а затем – подвергаются термолизу в муфельной печи при температуре 400 - 450°C в течение 3 - 4 часов с последующим охлаждением их до комнатной температуры при отключенной печи.

7. Полученный катализатор помещают в бюкс и используют для выполнения второй части задачи.

III.2. Определение активности катализатора в реакции разложения озона.

III.2.1. Описание экспериментальной установки и порядок работы на ней.

На рис. 6.1 представлена схема экспериментальной установки для исследования каталитического разложения озона.

Поток кислорода, поступая из баллона 1, проходит через кран тонкой регулировки 2 и далее через ротаметр 3 на колонки с осушителем 4, для удаления из газообразного кислорода паров воды. Сухой газ поступает в озонатор 5, где в барьерном разряде из кислорода образуется озон.

В работе используется цельнопаяный озонатор (рис. 6.2), представляющий собой две коаксиально расположенные стеклянные трубки, в промежутке между которыми происходит разряд. Электрический ток подводится к озонатору по медным проводам, введенным во внутреннюю трубку и охлаждающую рубашку внешнего электрода.

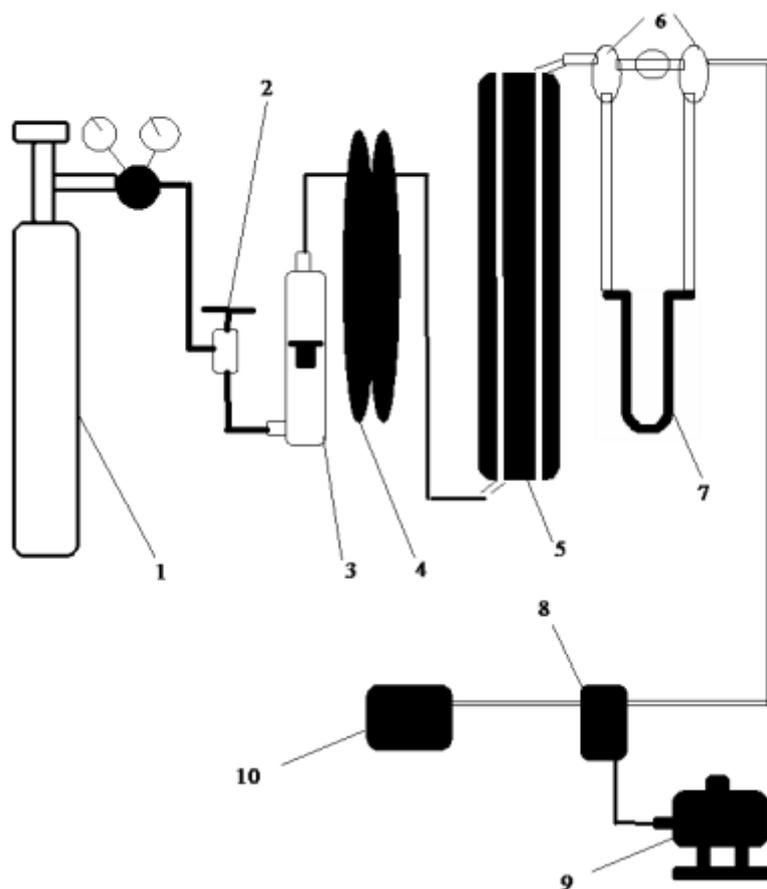


Рис. 6.1. Схема экспериментальной установки для исследования разложения озона на катализаторах:

- 1 - баллон с кислородом; 2 - кран тонкой регулировки; 3- ротаметр;
 4 - осушительная колонка; 5 - озонатор; 6 - система трехходовых кранов;
 7 – реактор с катализатором; 8 - озонметр; 9 - блок разложения
 остаточного озона; 10 – ПК.

Проточное охлаждение электродов является существенным преимуществом озонатора данной конструкции, так как обеспечивает его надежную и устойчивую работу. Вода для охлаждения внутреннего электрода, находящегося под высоким напряжением, поступает через спирали длиной несколько метров, выполняющих роль электрического сопротивления, препятствующего утечке электрического тока через охлаждающую озонатор воду.

Электрический разряд загорается в озонаторе при подаче на него высокого напряжения, превышающего 7 кВ. Концентрация озона на выходе озонатора варьируется скоростью потока газа и напряжением, подаваемым на электроды. Посредством системы трехходовых кранов 6 озono-кислородная

смесь может подаваться либо в реактор 7 с последующим переносом смеси газов в озонметр 8, либо, минуя реактор, непосредственно в озонметр для анализа начальной концентрации озона.

Далее по системе соединительных трубок газы попадают в блок разложения остаточного озона 9, из которого чистый кислород выводится в атмосферу.

Электрический сигнал с озонметра передается на ПК 10, на монитор которого выводится озонограмма, отражающая в реальном времени кинетический процесс разложения озона на катализаторе (рис. 6.3).

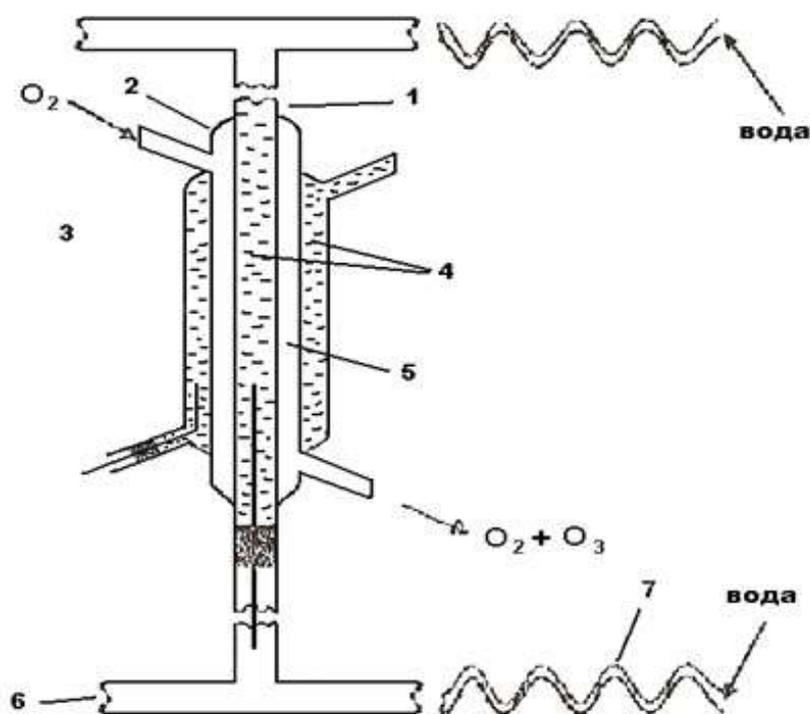
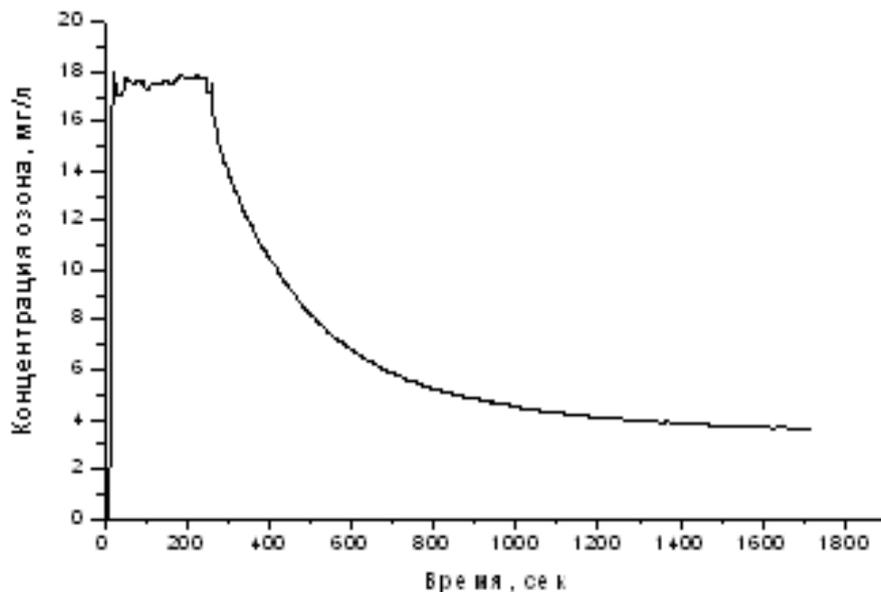


Рис.6.2. Стекланный лабораторный озонатор: 1-3 – стеклянные трубки, 4 – водяное охлаждение внутреннего и внешнего электродов, 5- разрядный промежуток, 6 - тройник, 7 – спирали охлаждения.



*Рис. 6.3. Кинетика разложения озона на катализаторе ГТТ
(с экрана монитора)*

Методика получения озона

К этой части работы студент допускается после обязательного ознакомления с литературой и прохождения инструктажа по технике безопасности. Синтез озона в барьерном разряде, в озонаторе подробно изложен в работе [5].

Для получения озона используется кислород марки «ч». Синтез озона проводится при частоте тока 50 Гц и напряжении 8 - 12 кВ. Подробное описание схемы питания озонатора и его характеристики приведены в работах [4, 5], а также в инструкции по эксплуатации озонаторной установки.

Порядок работы на озонаторной установке

1. Визуальная проверка целостности установки.
2. Включение озонометра и компьютера (8) и (9).
3. Включение водяного охлаждения озонатора.
4. Пуск кислорода из баллона (1) через редуктор и кран тонкой регулировки (2), определение скорости подачи кислорода в озонатор ротаметром. (3).
5. Фиксирование трехходовых кранов (6) в положениях, препятствующих доступу озона в каталитический реактор.
6. Включение тумблера «Высокое напряжение».
7. Запуск компьютерной программы «кинетика разложения озона».

8. Подача высокого напряжения на озонатор до напряжения 9 кВ.
9. Наблюдение изменения концентрации озона на мониторе и фиксирование достигнутой величины начальной концентрации озона C_0 на озонометре и экране монитора.

III.2.2. Экспериментальное определение величины активности полученного катализатора

Навеску катализатора в количестве от 2 до 5 г, определенную с точностью до 0.01 г, поместить в каталитический реактор. Стеклообразные шлифы реактора перед опытом должны быть смазаны озоностойкой смазкой фирмы KELF . Далее опыт проводится в соответствии с разделом - методика получения озона, и определяется величина C_0 .

Затем исследуется кинетика разложения озона на катализаторе, определяется величина C и значение активности катализатора. Для этого при установившейся концентрации озона C_0 в ходе эксперимента, трехходовые краны установки переводятся в положение, соединяющее газовый поток с каталитическим реактором. На экране монитора наблюдается изменение концентрации озона в процессе разложения его на катализаторе в реальном времени - озонограмма, аналогичная представленной на рис.6.3. После установления стационарной концентрации озона приблизительно в течение часа (для разных катализаторов время может быть разным) определяется искомая величина C .

Как указано во введении, для определения активности в виде безразмерной величины γ по формуле (6.1) , необходимо знать следующие параметры: C_0 и C - концентрация озона на входе и выходе реактора соответственно, w - объемная скорость потока, u - тепловая скорость молекул, S - поверхность гранул катализатора. Из указанных параметров w определяется по показаниям ротаметра, u – рассчитывается из кинетической теории газов и для комнатной температуры составляет примерно $3,6 \cdot 10^4$ см/с , S определяется как видимая поверхность зерен катализатора в см². Концентрации озона на входе и выходе из каталитического реактора определяются по выше указанной методике.

Полученные данные позволяют также выразить активность катализатора количеством молекул озона, разложившихся на грамме катализатора – молек. О₃/г (величина А в таблице 6.1).

Все полученные результаты должны быть внесены в таблицу 6.1

Полученные значения активности сравнивают с эталонным значением активности катализатора ГТТ. Эталонный образец катализатора выдается преподавателем

Таблица 6.1. Результаты физико-химических и каталитических исследований.

Навеска кат., г	Поверхность кат., S, см ²	Скорость потока, w, см ³ /с	Начальная конц. озона, C ₀ , мг/л	Конечная конц.озона, C, мг/л	Активность катализатора	
					γ	А

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Каждый этап многостадийного синтеза (приготовление шихты, гранул, «схватывание», гидротермальный синтез, термолиз) должен быть кратко описан в рабочей тетради. Обработка кинетических данных происходит с использованием специальной программы, и записывается в виде озонограмм в режиме реального времени на мониторе компьютера. В рабочей тетради должны быть приведены выкладки расчета активности из полученных озонограмм.

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

В отчете приводятся:

- Тема и цель выполненной задачи.
- Краткое описание всех этапов работы по синтезу катализатора и кинетике разложения озона на нем.
- Распечатки полученных озонограмм. Подробный расчет активности. Заполненная таблица 6.1.

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Якерсон В.И., Голосман Е.З. // Катализаторы и цементы. М.: Химия, 1992
2. Ткаченко С.Н., Голосман Е.З., Егорова Г.В. и др.// Химическая промышленность сегодня. 2003. №7. с.11
3. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. // Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ. 1998
4. Махов Е.А., Егорова Г.В., Ткаченко С.Н. и др.// Журнал физической химии. 1999. Т.73. №7. с.1205
5. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. // Электросинтез озона. М: Из-во МГУ. 1987