

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
Н.С. ЦАПКО, канд. техн. наук, стажист-викладач, НТУ «ХПІ»,
Р.М. ВОРОЖБІЯН, аспірант, НТУ «ХПІ»,
К.М. КУДРЯШОВА, студент, НТУ «ХПІ»

РОЗРОБКА НОСІЇВ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНАТІВ КАЛЬЦІЮ

У даній статті наведені результати розробки отримання пористих носіїв каталізаторів на основі алюмінатів кальцію та барію з регульованою кількістю та розподілом пор на поверхні каталізатору. Представлені результати дослідження особливостей процесу виготовлення складу носіїв каталізатору. Визначено оптимальну область складів пемзоподібного високопористого носія каталізатору із залученням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу.

В данной статье приведены результаты разработки получения пористых носителей катализаторов на основе алюминатов кальция и бария с регулируемым числом и распределением пор на поверхности катализатора. Представлены результаты исследования особенностей процесса изготовления состава носителей катализатора. Определена оптимальная область составов пемзоподобного высокопористого носителя катализатора с привлечением комплекса современных физико-химических методов анализа.

In this article the results of the development of a porous catalyst based on aluminates of calcium and barium with adjustable number and distribution of pores on the surface of catalyst. The results of study of the manufacturing process of the catalyst. The optimum storage area pumice-similar highly porous catalyst with the use of modern physicochemical methods of analysis.

Технічний прогрес хімічної, нафтохімічної, нафтопереробної та ін. видів промисловості щільно пов'язан з використанням каталізаторів [1]. Каталізатори дозволяють значно знизити собівартість продукції та, зазвичай, поліпшують її якість. Велике значення добувають каталізатори також і у вирішенні проблеми очистки газів від небажаних домішок, що відходять у процесі роботи.

Для окиснення метанолу у формальдегід використовують срібний каталізатор типу «срібло на пемзі» [2]. Проте срібний каталізатор виявляється дуже чутливим до таких з'єднань, як сірчисті, галоїдні, миш'якові, фосфорні, ацетилен і ін. [3]. На розвиненій поверхні з участю високоактивних хімічних реагентів відбувається поява побічних продуктів реакції, що значно скорочує строк експлуатації пористих матеріалів, ускладнює процес виділення основ-

них продуктів і негативно відображається на екологічній обстановці.

Для вирішення цієї проблеми необхідні стійкі до впливу агресивних середовищ високопористі матеріали з підвищеною механічною міцністю.

В зв'язку з цим актуальним є цілеспрямований синтез пористих матеріалів спеціального призначення як носіїв каталізаторів для хімічних і нафтохімічних процесів, що протікають в жорстких умовах [4].

При дослідженні носіїв каталізаторів на основі алюмінатів кальцію та барію, а також для проведення експериментальних робіт використовувалися сировинні матеріали [5]:

- пісок Водолазького родовища (Харківська область);
- високоглиноземний цемент марки «Gorkal 70»;
- високоглиноземний цемент виробництва ТОВ «Елавус ЛТД» (м. Харків).

Для того, щоб отримати матеріал, по своєму хімічному складу аналогічний натуральній пемзі, але без шкідливих домішок, було висунуто припущення, що оптимальне поєднання вказаного хімічного складу можна отримати при використанні тугоплавких сполук: алюмінатів кальцію та барію у суміші зі значною кількістю тонкомолотого піску (кінцевий продукт повинен містити SiO_2 не менше 70 %) [3].

Хімічний склад сировинних матеріалів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів

Найменування матеріалу	Вміст речовини, мас. %						
	BaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ВПП
Пісок Водолазького родовища (Харківська область)	-	0,57	98,6	0,39	0,2	0,04	0,2
Високоглиноземний цемент марки «Gorkal 70»	-	0,25	0,25	70,5	29	-	-
Високоглиноземний цемент виробництва ТОВ «Елавус ЛТД» (м. Харків)	-	1,22	0,92	72,21	18,41	6,94	
Синтетичний алюмінат барію	60,06	-	-	39,94	-	-	-

Основні вимоги до сировинних матеріалів при виробництві носіїв каталізаторів, обумовлені необхідністю одержання продукту визначеного фазового складу. Тому найважливішою умовою при виборі сировини є чистота й однорідність його хімічного складу.

Цим вимогам задовольняють природні і штучно отримані технічні матеріали [5].

При підборі носіїв слід мати на увазі деякі їх основні характеристики:

- необхідні механічні властивості, у тому числі міцність на стиск та стирання, твердість;

- стабільність в умовах реакції та регенерації (у тому числі термостійкість та корозійна стійкість);

- пористість, яка визначається середнім розміром пор та розподіленням пор по об'єму.

Для синтезу пористих носіїв каталізаторів були розраховані наступні сировинні суміші:

- 1) 90 % SiO_2 + 10 % «Gorkal-70»
- 2) 90% SiO_2 + 10 % ВГЦ
- 3) 90 % SiO_2 + 10 % BaAl_2O_4 .

Крім наведених сировинних сумішей були виготовлені суміші з підвищеним вмістом високоглиноземного цементу: 15 % ВГЦ та 85 % SiO_2 , 15 % «Gorkal-70».

Для отримання зразків були проведені наступні технологічні операції, а саме: ретельне просіювання (повний прохід через сито № 008), змішування сировинних компонентів, затворення водою, та просочення губки, яка мала різну форму та розмір пор, сушка на повітрі. Зразок випалювався в силітовій печі при температурі 1200 °С та ізотермічній витримці при максимальній температурі 3 год. [6].

Зразки носіїв каталізатору після випалу мали добре розвинену пористу структуру (рис. 1). Зразки на суміші піску та алюмінату барію показали недостатньо міцну структуру, були крихкими. На нашу думку, це можна пояснити тим, що стінки пор у матеріалі є досить тонкими, а молекулярна маса алюмінату барію занадто велика для таких стінок.

Дослідження фазового складу продуктів випалу розроблених носіїв каталізаторів здійснювалося із залученням рентгенофазового методу аналізу [6].

Проведені дослідження міцності на стиск зразків на основі «Gorkal-70» та ВГЦ показали, що значення міцності на стиск для розроблених матеріалів (3 – 3,5 МПа) у 2 рази перевищують даний показник для пемзи (1,4 МПа).

За показниками значення міцності на стиск оптимальними складами розроблених пористих матеріалів були вибрані склади 4 і 5, оскільки вони

мають високі характеристики міцності, є пористими, що дозволяє використовувати як носії каталізаторів [7].



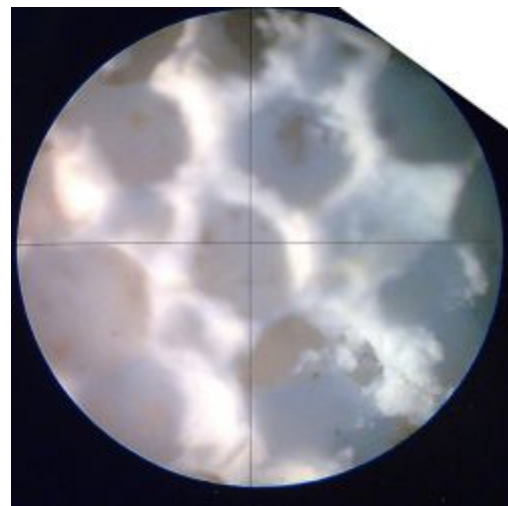
Рис. 1. Розроблений носій каталізатору на основі високоглиноземного цементу

Дослідження розроблених носіїв каталізатору з використанням поляризаційного мікроскопу доводять (рис. 2), що високопористі носії каталізаторів на основі високоглиноземного цементу мають округлі пори, що рівномірно розподілені в об'ємі носія.

Розмір пор коливається у межах 1,254 – 2,451 мм. Носій каталізатору на основі «Gorkal-70» має пори неправильної форми та серед них багато сполучених між собою.



а)



б)

Рис. 2. Мікроструктура розроблених носіїв каталізаторів

а) носії каталізаторів на основі ВГЦ;

б) носії каталізаторів на основі «Gorkal-70».

За допомогою методики визначення уявної щільності, відкритої пористості, та водопоглинання згідно ГОСТ 2409-95 були визначені дані показники для носіїв каталізаторів на основі високоглиноземного цементу [7, 8]. Результати розрахунків та випробовувань на міцність розроблених носіїв каталізаторів наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Результати розрахунків та випробовувань на міцність розроблених носіїв каталізаторів

Носій каталізатору	Густина, г/см ³	Пористість, %	Водопоглинання, %	Міцність на стиск, МПа
На основі Горкал-70	2,64	70,0	66,07	3,5
На основі ВГЦ	2,54	82,85	73,92	3
Пемза	2,0-2,5	80,0	50,0-60,0	1,4

У результаті проведених досліджень установлена можливість отримання носіїв каталізаторів на основі алюмінатів барію і кальцію та використання їх в промисловості.

Таким чином, розроблені синтетичні носії в порівнянні з природними, мають ряд переваг, таких як постійність хімічного складу; можливість регулювання пористої структури; позбавлення від трудомісткої та теплоємної очистки натуральної пемзи від небажаних домішок заліза.

Список літератури: 1. Якерсон В.И. Цементсодержащие катализаторы / В.И. Якерсон, Е.З. Голосман // Успехи химии. – 1990. – Т. 59, № 5. – С. 778-805. 2. Голосман Е.З. Цементсодержащие катализаторы и носители для органического и неорганического катализа / Голосман Е.З. // Химическая промышленность. – 1986. – № 7. – С. 3-7. 3. Якерсон В.И. К вопросу о роли алюмината кальция в смешанных катализаторах / Якерсон В.И., Голосман Е.З., Соболевский В.С. // Доклады АН СССР. – 1969. – № 5. – С. 1106-1109. 4. Голосман Е.З. Использование цементов в катализаторах, носителях, адсорбентах / Голосман Е.З. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 37с. – (Обзорная информация. Серия «Азотная промышленность»). 5. Голосман Е.З. Катализаторы и носители на основе цементов / Голосман Е.З. – М., 1986. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 02.01.86, № 10Л211. 6. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов / Дзисько В.А. – Новосибирск: Наука, 1983. – 263 с. 7. Кузнецова Т.В. Изучение процесса гидратации катализаторов на основе технических алюминатов кальция / Кузнецова Т.В., Рязин В.Н., Гусева В.И. // Труды ВНИИ Цементной промышленности. – 1977. – № 46. – С. 76-80. 8. Залдат Г.И. Использование высокоглиноземистых цементов алюминиотермического производства для изготовления катализаторов / Г.И. Залдат, Е.З. Голосман // ЖПХ. – 1991. – Т. 64, № 1. – С. 86-89.

Надійшла до редколегії 21.05.12