

Плавленные и скелетные контактные массы

Обе группы катализаторов получают сплавлением исходных составляющих при высоких температурах.

Плавленные катализаторы

Примеры: платиновые, железные катализаторы, металлокерамические контакты.

Промышленность выпускает два типа плавленных катализаторов:

- металлические (сплавы Pt с некоторыми металлами платиновой группы (Pd, Rh) катализируют окисление аммиака до оксидов азота)
- оксидные (плавленный оксид V(5) катализирует окисление нафталина во фталевый ангидрид)

Технология приготовления проста и состоит из:

1. приготовление шихты нужного состава
2. расплавление компонентов будущего катализатора
3. а) формование или
б) охлаждение расплава и дробление массы до требуемых размеров

Плавление- процесс перехода кристаллического твердого тела в жидкость. Плавление совершается при определенной температуре — температуре плавления, величина которой определяется природой тела и зависит от внешнего давления.

Для приведения тела в жидкое состояние необходимо затратить энергию на преодоление сил, действующих между элементами его кристаллической решетки. Молекулярно — кинетическая теория плавления говорит, что уменьшение степени порядка в расположении частиц твердого тела начинается задолго до плавления в связи с увеличением тепловой подвижности частиц при росте температуры. При этом возрастает число точечных дефектов структуры, что способствует разрыхлению кристаллической решетки. С дальнейшим повышением температуры степень разрыхления повышается.

Наличие чужеродных атомов в решетке основного вещества (примеси) всегда приводит к снижению его температуры плавления. При плавлении многокомпонентной смеси возможно взаимодействие её составляющих.

Различают два типа плавления твердых веществ:

- протекающее без изменения химического состава фаз
- протекающее с появлением фаз с измененным химическим составом

Катализаторы, полученные сплавлением компонентов обладают: высокой прочностью, хорошей теплопроводностью, но имеют мощную удельную поверхность.

Металлические плавные катализаторы выпускают в виде сеток, спиралей, стружки, мелких кристаллов, сфер полученных при разбрызгивании или распылении расплава в охлаждающую жидкость. Так платиновые контакты окисления аммиака применяют в виде проволочной сетки, а никелевые катализаторы гидрирования используют в виде стружки. Технология производства металлических плавных катализаторов сводится к составлению сплава нужного состава. Для увеличения удельной поверхности сплав подвергают дополнительной обработке.

Платиновые сетчатый катализатор окисления NH_3

Платиновый сетчатый катализатор представляет собой сплав Pt с некоторыми металлами платиновой группы (Pd, Rh). Наиболее распространенная катализаторная сетка, применяемая нашей промышленностью имеет состав (% масс.): Pt = 93; Pd = 4; Rh = 3 (для работы при атмосферном давлении). Катализаторные сетки бывают разных размеров, благодаря чему создается большая поверхность катализатора при относительно малом расходе платины. Обычно диаметр проволоки (из которой делают сетки) $0,04 \div 0,09$ мм. Катализаторные сетки из чистой платины не готовы, т.к. Pt при высоких температурах быстро разрушается и ее частички уносятся с потоком газа. Поэтому для изготовления сеток используют её сплавы. **Введение в сплав Rh** делает катализатор более устойчивым в процессе эксплуатации при высоких температурах. **Использование добавки Pd** повышает активность катализатора и позволяет вести процесс при более низких температурах. Катализаторными ядами являются: PH_3 , H_2S , ацетилен, оксиды железа, содержащиеся в газе. Регенерируют сетки, обрабатывая их 10% раствором HCl при $60 \div 70$ °C в течение 2 часов. Затем сетки тщательно промывают дистиллированной водой, сушат и прокаливают.

Скелетные катализаторы

Скелетные контактные массы относятся к плавленным катализаторам, т.к. Их получают сплавлением исходных компонентов. Но в технологии их производства есть еще одна стадия (так называемая «скелетная») - частичное или полное удаление неактивных веществ из сплава, в результате которого образуется «скелет» из активных компонентов сплава.

Материалами для получения скелетных контактов служат двух — или многокомпонентные сплавы каталитически активных металлов с такими веществами, которые затем можно уволить при обработке растворами сильных электролитов (например, выщелачиванием) или отгонкой в вакууме. Например: сплавление активного металла (Ni, Co, Cu) с алюминием или магнием, последние затем удаляют выщелачиванием. В процессе сплавления металлов с последующим выщелачиванием наблюдается смещение их внешних электронных уровней, с чем связывают повышение активности катализатора.

Наиболее распространены скелетные катализаторы из сплавов Ni с Al. В промышленности используют два типа таких катализаторов:

- катализатор Бага — кусочки, никель — алюминиевого сплава (65÷75% Ni и 35÷25% Al)
- никель Ренея — мелкодисперсный порошок, состоящий из чистого никеля.

Для получения активных катализаторов большое значение имеют способ приготовления и состав сплава. При изготовлении никелевых скелетных катализаторов приемлемы сплавы с содержанием активного металла (Ni) от 40÷60%. Повышение содержания Ni более 60% затрудняет разложение сплава щелочью.

Начальные стадии производства для катализатора Бага и никеля Ренея одинаковы: при $T=660\text{ }^{\circ}\text{C}$ расплавляют Al, затем повышают $T=900\div1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживают расплав при этой температуре для удаления из металла газа и солей.

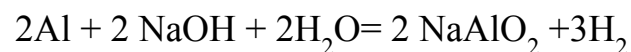
Далее в расплав вносят Ni, температура поднимается до $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ за счет теплоты образования сплава.

После чего сплав охлаждают:

- при медленном остывании образуется мелкокристаллическая структура, что способствует получению катализатора в высокодисперсном состоянии
- при быстром охлаждении образуется крупнокристаллическая структура сплава.

Охлажденный сплав дробят и в аппаратах с мешалкой проводят выщелачиванием Al 20÷30% - м раствором Na OH.

При производстве никеля Ренея алюминий выщелачиванием полностью, в случае катализатора Бага до определенного % содержания. О количестве выщелоченного алюминия судят по объему выделившегося водорода:



Срок службы никеля Ренея невелик, он быстро отравляется сернистыми, кислородными и азотистыми соединениями. Его регенерацию не производят.

Катализатор Бага регенерируют дополнительным выщелачиванием алюминия.

Скелетные катализаторы используют в процессах гидрирования, которые требуют использования высоких температур. Катализаторы никеля позволяют вести эти процессы при $T=100\div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $p = 2\div 8\text{ МПа}$.