

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ (Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПОРИСТО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И НА КОЭФФИЦИЕНТ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ

С.А. ДЖАМАЛОВА, О.Н. НОВРУЗОВ, А.А. КАСИМОВ,
В.А. ГУСЕЙНОВА, М.М. СЕИДРЗАЕВА

*Институт нефтехимических процессов АН Азербайджана,
г. Баку, ул. Н. Рафиева, 30*

Изучены пористо-структурные характеристики и температуропроводность (Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃ катализаторов в зависимости от приготовления их в условиях пониженного и атмосферного давления. Установлено, что образцы, подвергавшиеся термовакуумной обработке, обладают большей поверхностью и заметно заниженной температуропроводностью, обусловленной рассеянием фононов на различных неоднородностях.

Применение физических и физико-химических методов и совокупность физико-химических закономерностей позволяют определить особенности синтеза и поведения веществ на всех стадиях их превращения с учетом их специфики вплоть до конечного продукта катализаторов с оптимальными свойствами.

Научные основы приготовления катализаторов должны предсказать условия получения катализаторов с оптимальным комплексом свойств и позволить управлять их синтезом [1].

Целью данной работы является изучение изменений, происходящих в пористо-структурных характеристиках и температуропроводности (Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃ катализаторов дегидрирования пропана в зависимости от способа их приготовления.

Экспериментальная часть.

Катализаторы получены методом пропитки γ -Al₂O₃ с соответствующими нитратами солей в условиях пониженного (10-12 мм Hg) [2] и атмосферного давления. Для изучения пористо-структурных характеристик были изготовлены два образца катализатора. Первый образец (1) подвергли сушке ($t_c=60-80^\circ\text{C}$) и прокатке ($t_{пр}=650-680^\circ\text{C}$) в условиях пониженного давления. Второй (2)-сушке ($t_c=100-120^\circ\text{C}$) и прокатке ($t_{пр}=650-680^\circ\text{C}$) в атмосферных условиях.

Температуропроводность (λ) измерялась импульсно-световым методом [3,4]. Адсорбционные свойства образцов изучались гравиметрическим способом в вакуумной установке с кварцевыми весами МакБена. В качестве адсорбата использовали бензол.

Обсуждение результатов.

Очень прочная адсорбция молекул на поверхности образца вследствие большого вклада теплоты адсорбции может увеличить энергию активации поверхностной реакции и в предельном случае воспрепятствовать реакции. Однако, адсорбция необходима для активации молекул и протекания каталитической реакции. Следовательно, высококаталитическая система должна обладать оптимальной - не слишком сильной или слабой - адсорбционной способностью.

На рис.1 представлены изотермы адсорбции бензола на двух образцах (Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃ катализаторах,

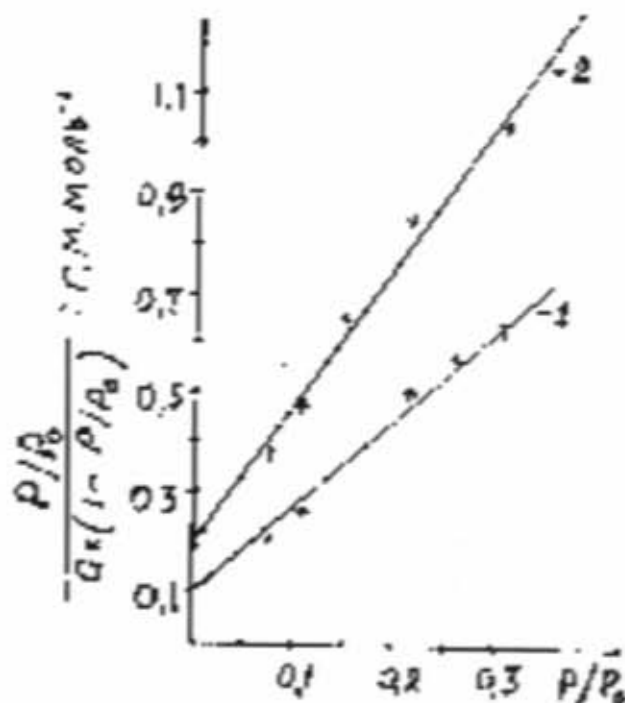


Рис.1. Изотермы адсорбции бензола на двух образцах (Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃ катализаторах при 20°C.

приготовленных в разных условиях в координатах уравнения

$$\frac{P/P_0}{a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{a_n c} + \frac{c - 1}{a_n c} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Величина a_n (м.моль/г) - емкость монослоя молекул адсорбата, покрывающего поверхность адсорбента. Константы a_n и c находят из наклона прямых линий ($(c-1)/a_n c$) и отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат ($1/a_n c$) (табл.). Константа "с" непосредственно связана с чистой мольной теплотой адсорбции, соответствующей разности теплоты адсорбции в первом слое Q_1 (ккал/моль) и мольной теплотой конденсации пара адсортива (λ).

$$C = \exp(Q - \lambda) / RT$$

Таблица

Величина теплоты адсорбции от способа приготовления катализаторов.

№ обр.	$1/a_n C$	$\frac{C - 1}{a_n C} = \tau q a$	a_n	C	Q , ккал/моль
1	0.09	0.181	0.52	21.26	9.13
2	0.20	0.311	0.30	1.56	8.98

Как видно из таблицы, теплота адсорбции бензола на катализаторах, изготовленных в условиях пониженного давления и в атмосферных условиях, отличаются друг от друга, что говорит об изменении поверхностной энергии в зависимости от способа приготовления катализатора.

Вероятность взаимодействия реагента с катализатором пропорциональна величине поверхности твердого тела, а сравнительная величина объема пор позволяет судить о возможности превращенной молекулы десорбироваться с поверхности, не претерпев вторичных превращений, что заканчивается образованием на поверхности катализатора коксовых отложений, изменяющих характеристики его пористой структуры.

По величине поверхности можно судить об активности катализатора, а по величине объема пор можно судить о селективности процесса, протекающего на катализаторе.

Если диффузия молекул в порах происходит медленнее, чем превращение на поверхности стенок пор, то скорость каталитической реакции уменьшится, снизится и селективность процесса.

Для оценки поверхности оксидных катализаторов, изготовленных в условиях 1 и 2, и соответствующих им размеров пор использовали изотермы адсорбции, полученные по методу БЭТ. Кривая, характеризующая изменение объемов пор от величины радиусов для катализатора, изготовленного в условиях пониженного давления, расположена выше чем кривая, построенная для катализатора, изготовленного в атмосферных условиях. Следовательно, каждому значению радиуса соответствует пора, объем которой значительно больше, если катализатор приготовлен в условиях пониженного давления.

Установлено, что при приготовлении катализатора в атмосферных условиях образуются поры, радиусы которых распределены в широком интервале. На катализаторе, не приготовленном в условиях пониженного давления, в основном эти поры с размером радиуса от 3 до 6 нм, процентное содержание которых в общем объеме пор составляет 80%. Наличие на катализаторе пор одного размера обеспечивает высокую активность и селективность процессов, протекающих на них, т.к. в порах с широким распределением радиусов могут протекать процессы адсорбции и десорбции исходных и целевых продуктов реакции с различными скоростями.

Наряду с сохранением широких пор, эффективный радиус которых составляет 4,52 нм, удельная поверхность катализатора, приготовленного в условиях пониженного давления, составляет 125,2 м²/г, что в два раза больше, чем удельная поверхность катализатора (60 м²/г),

приготовленного в атмосферных условиях, при этом эффективный радиус составляет 3,75 нм.

Заметное изменение пористо-структурной характеристики катализаторов, приготовленных при пониженных давлениях, должно существенно повлиять на тепловые свойства, в частности на коэффициенты тепло- и температуропроводности.

Известно, что при $T > T_z$ (T_z - температура Дебая) собственное тепловое сопротивление изолирующего кристалла в основном обусловлено процессами переброса (\bar{v} -процессы). Вероятность рассеяния фононов пропорциональна квадрату амплитуды колебаний решетки, который в силу обычных термодинамических соображений пропорционален абсолютной температуре. Поэтому средняя длина свободного пробега фононов \bar{l} пропорциональна $1/T$ и, следовательно, теплопроводности $\propto -T^{-1}$, где $\bar{l} \propto 1$. При $T > T_z$ в переносе тепла основную роль играют коротковолновые фононы. Средняя длина свободного пробега фононов, обусловленная рассеянием на разных дефектах, перестает в этом случае зависеть от частоты и амплитуды. Из выражения $\bar{l} = 1/N - \omega^2 - T^{-1}$ (где N - тепловое сопротивление, ω - частота) следует, что в сильно дефектных кристаллах величина \bar{l} будет принимать промежуточные значения между 1 и 0.

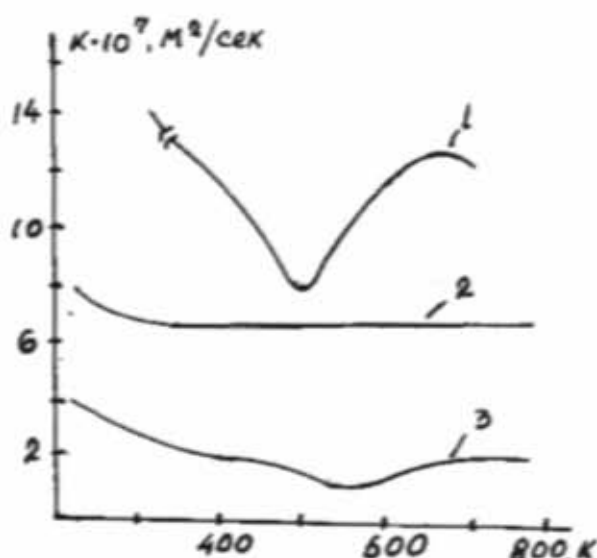


Рис. 2. Зависимость коэффициента температуропроводности от температуры для:

- 1 - монокристалла окиси никеля,
- 2 - катализатора (Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃, приготовленного в атмосферных условиях,
- 3 - катализатора (Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃, приготовленного при пониженных давлениях.

На рис. 2 показана температурная зависимость коэффициента температуропроводности в интервале от 300 до 900 К для монокристаллического NiO (кривая 1), нанесенного на γ -Al₂O₃, окиси никеля (кривая 2), полученного в обычных условиях и при термовакуумной обработке (кривая 3). Температуропроводность в области 525 К для кристаллической окиси никеля проходит через глубокий минимум, обусловленный фазовым переходом (ФП) в

точке Нееля [5,6]. Переход в антиферромагнитное состояние из высокотемпературного парамагнитного является ФП 2-го рода, а переход в промежуточное антиферромагнитное состояние из низкотемпературного ферромагнитного является ФП 1-го рода [6,7].

Для образца (1) на кривой $K(T)$ обнаружен широкий небольшой минимум в области ФП, а для (2) ФП полностью размыт. Вероятно, это обусловлено ростом кристалличности образца (1) относительно (2) (размер частиц увеличивается от 2 до 2000 мкм). Наблюдается заметно низкое значение величины K образца (1) относительно образца (2), (рис.2, кривая 2 и 3), обусловленное увеличением степени кристалличности образца (1). Заметное уменьшение температуропроводности и ее слабая зависимость от температуры для нанесенных на Al_2O_3 образцов относительно кристаллического NiO , обусловлено рассеянием фононов на различных неоднородностях (рис.2). В сильно разупорядоченных структурах длина свободного пробега коротковолновых фононов \bar{l} постоянна, однако и длинноволновые фононы рассеиваются менее эффективно и $l^{-2} \sim L^2 - q^2$, где L - длина волны фонона, q - квазимпульс. При высоких температурах ($T > T_x$) должна существовать малая постоянная теплопроводности (κ) и зависимость $l \sim T^{-2}$, $\kappa \sim T$, когда длина волны доминирующих фононов превышает характеристическую длину разупорядоченной структуры. Отсюда следует, что в оксидной системе кроме кристаллической фазы существует и аморфная фаза, которая служит, очевидно, причиной нарушения закона Дебая-Эйнена ($\kappa \sim T^2$) [8,9].

На рис.3 показана зависимость коэффициента температуропроводности от температуры прокалики образцов, полученных при термовакuumной обработке [10]. С ростом температуры прокалики от 450 до 680°C величина K падает от 2,6 до 1,6 м²/сек. Выше 650°C практически не меняется. Как было сказано выше, удельная поверхность образцов, подвергающихся термовакuumной обработке,

увеличивается от 60 до 125 м²/г. Как рентгенографические, так и электронно-микроскопические анализы показали, что степень кристалличности образца (1) заметно увеличивается. Вероятно, в условиях термовакuumной обработки спекание пор в образце не происходит, в результате чего поверхность пор оказывается выше, чем при синтезировании их в обычных условиях.

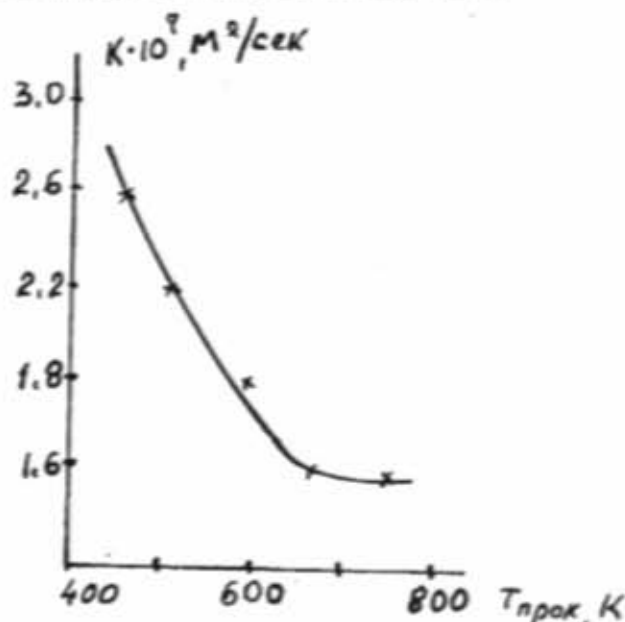


Рис.3. Зависимость коэффициента температуропроводности оксидных Ni-Cr катализаторов, приготовленных при пониженных давлениях, от температуры прокалики.

Таким образом, увеличение активности на 20-30 % образца (1) в реакции дегидрирования пропана обусловлено повышением их поверхности, приводящей к заметному уменьшению коэффициента температуропроводности.

- [1] Р.А. Буянов. Сб. "Научные основы приготовления и технологии катализаторов". Новосибирск, Институт катализа СО АН СССР, 1990, с.2-16.
- [2] А.А. Касимов, Г.Т. Фархадова, М.И. Рустамов, Р.Б. Оруджев, Б.А. Гасым-заде, Ш.А. Нуриев, С.А. Джамалова. Заявка на изобретение №1000183 на получение патента Азербайджана от 1993 г.
- [3] О.Н. Новрузов. Изв. АН Азерб. ССР, сер. Физ.-техн. и мат. наук, 1966, № 2, с.91-97.
- [4] В.П. Жузе, О.Н. Новрузов, А.И. Шельх. Передовой научно-техн. и производств. опыт № 18-67-576-55. ГОСИНТИ, Москва, 1967, с.91-97.
- [5] О.Н. Новрузов, М.М. Сейдрзаева. "International conference of Phonon Scattering in Solid", Paris, 1972, p.313.
- [6] В.П. Жузе, О.Н. Новрузов, А.И. Шельх. ФТТ, 1969, т.11, № 6, с.1287-1296.
- [7] R.M. Strat, S.H. Adachi. J. Chem. Phys. 1987, 86, № 12, pp.7156-7163.
- [8] О.Н. Новрузов, А.А. Касимов, Р.Б. Оруджев, В.А. Гусейнова и др. Тезисы докл. Первой Бакинской международной конференции, Баку, 1992, с.199.
- [10] О.Н. Новрузов, А.А. Касимов, Р.Б. Оруджев, В.А. Гусейнова и др. Тезисы докладов 11 Бакинской международной конференции, Баку, 1996, с.190.
- [11] О.Н. Новрузов, А.А. Касимов, Р.Б. Оруджев, В.А. Гусейнова и др. АНХ, 1995, № 11-12, с.67-68.

S.A. Camalova, O.N. Novruzov, A.A. Qasimov, V.A. Hüseynova, M.M. Seyidzayeva

(Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃ KATALİZATORUNUN ALINMA ŞƏRAİTİNİN MƏSAMƏLİ-STRUKTUR XARAKTERİSTİKASINA VƏ TEMPERATUR KEÇİRİCİLİYİNƏ TƏSİRİNİN TƏDQIQI

Alçaq və atmosfer təzyiqli şəraitində hazırlanmış (Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃ katalizatorunun məsaməli-struktur xarakteristikası və temperatur keçiriciliyi öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, alçaq təzyiqlərdə alınan katalizatorun xüsusi səthi atmosfer şəraitində alınan

nümunənin xüsusi səthindən 1,6 dəfə böyük, temperatur keçiriciliyi isə 2 dəfə azdır. Bu da fononların müxtəlif defektlərdən səpilməsi ilə izah oluna bilər.

S.A. Jamalova, O.N. Novruzov, A.A. Kasimov, V.A. Huseynova, M.M. Seidrzaeva

**RESEARCH ON THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF MANUFACTURING OF
(Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃ CATALYST ON PORE-STRUCTURAL CHARACTERISTICS
AND THERMAL DIFFUSIVITY.**

Pore-structural characteristics and coefficient of thermal diffusivity of (Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃ and (Ni-Cr-Sb-K-O)/Al₂O₃ catalyst at preparation at low and atmospheric pressures was studied.

It was shown that surface of the catalyst prepared at low pressures is 16 times greater and its thermal diffusivity is 2 times less than such parameters of samples prepared at atmospheric pressure which is caused by high diffusion of phonons on different defects.

Дата поступления: 09.01.98

Редактор: М.И. Атаев