

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Кузбасский государственный технический университет  
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра технологии органических веществ и нефтехимии

## **ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Методические указания к лабораторным работам  
по дисциплине «**Катализ в технологии органических веществ  
и нефтехимии**» для обучающихся направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология  
всех форм обучения

Составители      С. В. Пучков  
                              Ю. В. Непомнящих  
                              Ю. Н. Тюрин

Утверждены на заседании кафедры  
Протокол № 4 от 29.01.2019

Рекомендованы к печати  
учебно-методической комиссией  
направления 18.03.01  
Протокол № 7 от 28.02.2019  
Электронная копия хранится  
в библиотеке КузГТУ

Кемерово 2019

## 1. Цель работы

Целью работы является приобретение экспериментальных навыков по получению массивных и нанесенных катализаторов глубокого окисления органических веществ.

## 2. Теоретическая часть

Глубокое каталитическое окисление органических веществ является наиболее перспективным способом очистки отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта от вредных органических веществ и оксида углерода. Реакции глубокого окисления органических веществ необратимы, поэтому токсичные органические вещества можно практически полностью превратить в диоксид углерода и воду.

Помимо использования для решения экологических задач каталитические реакции глубокого окисления нашли применение в каталитических генераторах тепла, обеспечивая наиболее рациональное потребление топлива в различных портативных источниках тепла; на их основе созданы чувствительные газоанализаторы.

В литературе накоплен огромный материал о каталитических системах, применяемых для глубокого окисления. В качестве катализаторов используются металлические катализаторы на носителях (Pt, Pd и др.), оксиды металлов переменной валентности (оксиды меди, кобальта, никеля, хрома, железа и др.), сложные оксидные системы (хромиты, кобальтиты, ферриты и др.). Указанные вещества применяют в виде массивных или нанесенных катализаторов. В зависимости от режима работы катализатора к нему предъявляют определенный набор требований. Во-первых, катализатор должен проявлять высокую активность в заданном температурном интервале, иначе возрастают количество катализатора и, следовательно, объем аппаратуры, в которой осуществляется процесс. Во-вторых, катализатор должен быть термостойким, поскольку в процессе глубокого окисления органических веществ из-за значительного выделения теплоты экзотермической реакции в слое катализатора могут развиваться высокие температу-

ры. В-третьих, катализаторы обезвреживания отходящих газов должны обладать достаточной механической прочностью. В неподвижном слое катализатора основной вид разрушающего воздействия на него – это статическая нагрузка, особенно в нижнем слое. Если катализатор работает в псевдооживленном или движущемся слое, то он может разрушаться в результате трения зерен о стенки реактора и друг о друга. Еще одной важной характеристикой катализатора является стойкость к отравлению возможными примесями, содержащимися в газах. Особенно распространенным каталитическим ядом является водяной пар – продукт глубокого окисления органических веществ.

Для оптимального удовлетворения указанных требований в каждом конкретном случае приходится подбирать как составы катализаторов, так и способы их приготовления. Разные способы приготовления катализаторов включают общие приемы, которые различны для массивных и нанесенных катализаторов.

Наиболее простыми катализаторами глубокого окисления органических веществ и оксида углерода являются оксиды некоторых переходных элементов, в частности оксиды меди, кобальта, никеля, хрома и железа. Приготовление простых оксидных катализаторов не вызывает больших затруднений.

Массивные оксидные катализаторы обычно готовят методами разложения или осаждения. В первом случае в качестве исходных веществ используют соединения, распадающиеся при нагревании на твердые оксиды и летучие вещества. Такими соединениями могут быть соли различных неорганических и органических кислот, в которых необходимый элемент является катионом: нитраты, карбонаты, ацетаты, оксалаты и т. д. Во втором случае в качестве исходных веществ используют водорастворимые соли, содержащие необходимый элемент в виде катиона. Получение оксидных катализаторов методом осаждения сводится, как правило, к осаждению гидроксида при  $\text{pH} = 6\text{--}10$ , старению осадка, отделению его от маточного раствора и отмывке от примесей, сушке и прокаливанию осадка при определенных температурах.

К факторам, влияющим на состав и свойства катализатора, полученного методом осаждения, относятся состав и концентрация исходных растворов, способ, температура и  $\text{pH}$  осаждения,

условия старения осадка, степень отмывки осадка от примесей, температура и продолжительность сушки и прокаливания катализатора. Так, например, при осаждении из раствора нитрата меди 10%-ным раствором едкого натра при комнатной температуре и  $\text{pH} < 9$  образуется в основном следующая соль:  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , при  $\text{pH} > 9$  – гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , а при  $75^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} = 10\text{--}11$  – оксид меди. Осаждение 10%-ным раствором аммиака при  $\text{pH} = 6$  дает основную соль того же состава, а при  $\text{pH} > 7$  образуются растворимые аммиакаты меди.

Получение катализатора методом нанесения заключается в пропитке носителя раствором соли определенной концентрации, сушке массы при  $100\text{--}120^\circ\text{C}$  до постоянного веса и прокаливании ее при температуре выше температур разложения соли и работы катализатора в течение нескольких часов. На распределение активного компонента по радиусу гранулы и активность нанесенного катализатора влияют различные факторы: гранулометрический состав носителя, концентрация и  $\text{pH}$  пропиточного раствора, температура, время и атмосфера сушки и прокаливания.

### **3. Лабораторные работы**

#### **3.1. Получение катализаторов методом осаждения**

Методом осаждения получают массивные катализаторы глубокого окисления органических веществ, представляющие собой оксиды меди, кобальта, никеля, хрома и железа.

##### **3.1.1. Реактивы**

Нитраты меди, кобальта, никеля, хрома, железа  
Гидроксид натрия, 10%-ный водный раствор  
Универсальная индикаторная бумага

##### **3.1.2. Порядок выполнения работы**

Каждая бригада из 2–4 студентов готовит 200 мл водного раствора соли с концентрацией 50 г/л, считая на оксид металла.

Выбор нитрата для каждой бригады определяет преподаватель. Для приготовления раствора нитрата указанной концентрации следует:

- рассчитать требуемое количество соли с учетом кристаллизационной воды ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) и примесей в количестве 2 % от массы сухой соли;
- взвесить соль на технических весах и растворить в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании в стеклянном стакане;
- количественно перенести раствор нитрата в мерную колбу объемом 200 мл, ополоснуть стенки стакана дистиллированной водой и слить в мерную колбу;
- объем раствора в мерной колбе довести дистиллированной водой до метки.

Приготовленный раствор нитрата перелить из мерной колбы в закрываемую емкость, сделать надпись с указанием названия раствора, его концентрации и даты приготовления. После старения раствора в течение одной недели его можно использовать для получения катализаторов.

Процесс осаждения гидроксида проводят на лабораторной установке, состоящей из трехгорлой колбы на 500 мл с механической мешалкой и капельной воронкой, водяной бани, электроплитки и штатива с термометром для замера температуры в водяной бане. В работе используются технические весы, сушильный шкаф, муфельная печь, воронка Бюхнера, пластмассовый или металлический шприц на 10–20 мл, фарфоровая чашка на 50–100 мл, фарфоровая ступка и набор сит с отверстиями 0,25–1,0 мм.

Сначала рассчитывают количество 10%-го раствора гидроксида натрия, необходимого для перевода нитрата, содержащегося в 190 мл раствора (10 мл раствора нитрата оставляют для второй работы), в гидроксид металла. Этот раствор заливают в реактор и нагревают до температуры 70 °С при умеренном перемешивании. В капельную воронку заливают 190 мл раствора нитрата и в тече-

ние 1–2 ч по каплям сливают его в реактор при перемешивании и температуре в водяной бане около 75 °С.

После слива раствора нитрата определяют рН суспензии с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если рН суспензии меньше 9, то его доводят до 9–10 раствором едкого натра, если рН больше 9, то оставляют так, как есть. Для старения осадка суспензию выдерживают в течение 1 ч при той же температуре и перемешивании.

После старения осадка его отделяют от маточного раствора на воронке Бюхнера, взвешивают на технических весах вместе с фильтром и трижды репульпируют осадок. На одну репульпацию (размешивание в течение 10 мин смывого с фильтра в стакан осадка и фильтрацию пульпы на воронке Бюхнера) берут дистиллированную воду в количестве 5 мл на 1 г осадка. После отмывки осадка от солей его формуют шприцем в фарфоровую чашку на 200 мл и сушат при 100–120 °С до постоянной массы, периодически (через 0,5 ч) взвешивая охлажденную фарфоровую чашку с осадком. В отчете по лабораторной работе приводят график сушки осадка в координатах «масса осадка – время сушки».

Формирование активного компонента (прокаливание осадка) проводят в муфельной печи. Для этого фарфоровую чашку на 50 мл с сухим осадком ставят в муфель. Печь включают в сеть и нагревают до 450 °С со скоростью около 200 град/ч. Прокаливают катализатор при 450 °С в течение 1,5–2 ч, выключают муфель и охлаждают катализатор на воздухе, после чего готовят фракцию 0,25–1,0 мм для определения каталитической активности.

### **3.2. Получение катализаторов методом нанесения**

Этим методом получают нанесенные катализаторы, представляющие собой оксиды меди, кобальта, хрома, никеля и железа на оксиде кремния или алюминия.

#### **3.2.1. Реактивы**

Нитраты меди, кобальта, никеля, хрома, железа  
Гранулированный носитель  
Азотная кислота (концентрированная)

### 3.2.3. Порядок выполнения работы

Взвешивают в фарфоровой чашке объемом не менее 50 мл 5 г носителя (силикагеля). Промывку взвешенного носителя начинают с перемешивания его с 15 мл воды, затем воду отделяют, а носитель подвергают отмывке при постоянном взбалтывании тремя порциями (по 15 мл) 15 %-ной азотной кислоты. Время промывки каждой порцией кислоты составляет 30 минут.

Отмывку носителя от азотной кислоты проводят при постоянном перемешивании, ступенчато понижая концентрацию последней. Сначала для отмывки применяют порцию (15 мл) 10 %-ной азотной кислоты, затем порцию (15 мл) 5 %-ной азотной кислоты. Время каждой промывки составляет 30 минут.

Окончательную отмывку носителя от следов кислоты проводят дистиллированной водой до  $\text{pH} = 6.5-7.5$  по универсальной индикаторной бумаге.

После отмывки носитель помещают в фарфоровую чашку на 50 мл и сушат при  $100-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы, периодически (через 30 минут) взвешивая охлажденную фарфоровую чашку с носителем. В отчете по лабораторной работе приводят график сушки носителя в координатах «масса осадка – время сушки».

Готовый носитель используют для получения катализатора методом нанесения.

При получении нанесенного катализатора используются технические или аналитические весы, сушильный шкаф, муфельная печь, фарфоровая чашка, ступка и набор сит с отверстиями 0,25–1,0 мм.

Пипеткой отбирают 5 мл ранее приготовленного раствора нитрата и смачивают подготовленный носитель так, чтобы все гранулы были пропитаны, а в чашке не было бы жидкой фазы. После этого определяют количество пошедшего пропиточного раствора, взвешивая фарфоровую чашку на тех же весах. Сушат пропитанный носитель при  $100-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса, периодически (через 0,5 ч) взвешивая охлажденную чашку. График сушки в координатах «масса катализатора – время» приводят в отчете.

Формирование активного компонента (разложение соли) проводят в муфельной печи, для чего фарфоровую чашку с катализатором ставят в печь, включают ее в сеть и нагревают до температуры 450 °С в течение 1,5–2 ч, выключают муфель и охлаждают катализатор на воздухе.

Распределение активного компонента на носителе устанавливают путем визуального анализа скола гранулы катализатора, для чего 2–3 гранулы разламывают на 2 приблизительно равные части и определяют глубину и интенсивность окрашивания носителя. В отчете приводят в увеличенном масштабе изображение сечения гранулы катализатора и штриховкой отмечают интенсивность расположения активного компонента.

Для получения нанесенного катализатора определенного зернения проводят его дробление и фракционирование. Готовят фракции с размером частиц 0,25–1,0 мм.

#### **4. Список рекомендуемой литературы**

1. Дзисько, В. А. Основы методов приготовления катализаторов / отв. ред. А. А. Самахов; АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа. – Новосибирск : Наука, 1983. – 260 с.
2. Тюрин, Ю.Н. Катализ в технологии органических веществ [Электронный ресурс] : учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности 240401 «Хим. технология орган. веществ» / ГОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т». – Кемерово, 2010. – 143 с.
3. Де Векки, А. В. Катализ. Теория и практика / А. В. Де Веки. – Санкт-Петербург : ООО «НПО «Профессионал», 2010. – 504 с.

Составители

Сергей Вениаминович Пучков  
Юлия Викторовна Непомнящих  
Юрий Николаевич Тюрин

## **ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Методические указания к лабораторным работам  
по дисциплине «Катализ в технологии органических веществ  
и нефтехимии» для обучающихся направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология  
всех форм обучения

Печатается в авторской редакции

Рецензент к.х.н., доцент Г. Г. Боркина

Подписано в печать 24.06.2019. Формат 60×84/16.

Уч.-изд. л. 0,4. Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе.

Тираж 20 экз. Заказ

КузГТУ. 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28.

Издательский центр УИП КузГТУ. 650000, Кемерово, ул. Д. Бедного, 4а.