

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПУТЕМ АДСОРБЦИИ МЕТАНА В СТАТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

КАЛЬМАН Я.— ХАЙОШ Р.— ШИКЛОШ П.

Кафедра химической технологии

Будапештского Технического Университета

Поступило: 4 февраля 1980 г.

Представлено: Проф. зав. каф. д-р Себени, И.

Для определения поверхности адсорбентов и катализаторов известен целый ряд методов, оправдавшихся на практике. Однако, определение поверхностей, как правило, осуществляется независимо от каталитических реакций, в специальной установке. Поверхность катализатора определяют чаще всего даже не на одном и том же образце катализатора, на котором были рассмотрены каталитические реакции. В настоящей работе дается описание каталитического реактора, в котором можно проводить и измерение поверхности катализатора.

Измерение поверхности катализаторов в реакторе затрудняется тем, что следует выбрать метод, пригодный и для образцов меньшего количества (малых поверхностей). Кроме того, необходимо считаться с относительно большим мертвым пространством (пространством реакции).

## Каталитическая установка

С помощью установки можно исследовать контактные каталитические газовые реакции в области давлений меньше 1 бар. Конструкция установки представлена на *рис. 1*.

Установка изготовлена из стекла; с реактором статической системы, с циркуляцией газа; краны выплены с набивкой из тефлона. Основные части установки:

- 1 — вакуумная система
- 2 — газовые баллоны
- 3 — устройство для очистки газов
- 4 — фильтры из палладиевого серебра
- 5 — калиброванные камеры
- 6 — смесительная камера
- 7 — камера катализатора
- 8 — пробоотборный кран газового хроматографа
- 9 — катарометр

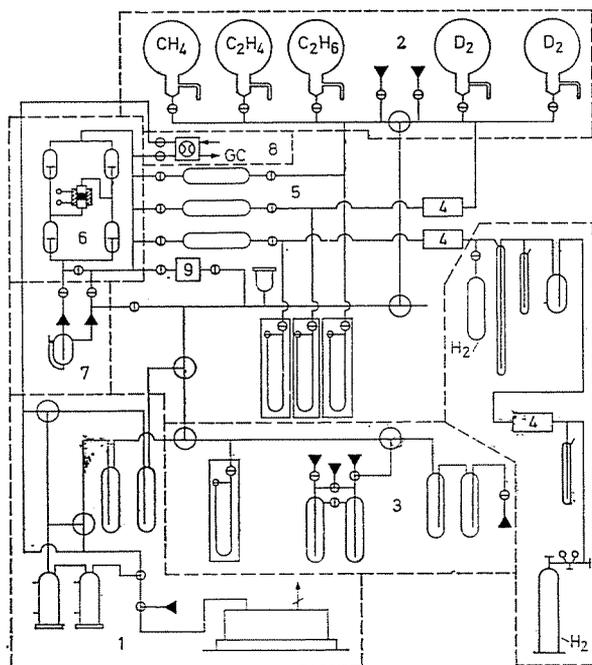


Рис. 1. Схема установки для испытания катализатора

Вакуумная система состоит из масло-ротационного вакуумного насоса и двух ртутно-диффузионных насосов последовательного соединения. Ротационный насос обеспечивает необходимый для ртутно-диффузионных насосов предварительный вакуум, и одновременно служит и непосредственному отсосу газов большего количества. Достижимый конечный вакуум улучшается двумя ловителями ртути, охлаждаемыми жидким азотом, который предотвращают возвратное течение ртутных паров, а также позволяют более эффективно удалить загрязнения. Вымораживанные в ловушке вещества можно разогреть инфралампой и удалить через ротационный насос. Для измерения вакуума применяется пиранный вакуумметр типа МÜ-72 (Тунгсрам) в области  $1-10^{-6}$  бар, а в области  $1,3 \cdot 10^{-6}-1,3 \cdot 10^{-10}$  бар — ионизационный вакуумметр типа МÜ-81 (Тунгсрам). Достижимый конечный вакуум составляет  $1,5 \cdot 10^{-9}$  бар.

Газовые баллоны предназначены для хранения очищенных газов, используемых в реакциях.

Очистная система позволяет предварительно очистить вносимых в систему газов, с помощью дистилляционных процессов, проводимых на температуре жидкого азота. При очистке можно применять и абсорбционные приемы.

Для очистки водорода используются фильтры из палладийного серебра. Через трубу из палладийного серебра с закрытым концом способны прони-

кнуть в подогретом состоянии, путем диффузии, только водород и его изотопы. Калиброванные камеры, объем которых был точно определен с помощью воды и ртути, совместно с присоединяющимися манометрами предназначены для точной дозировки газов.

Задача смесительной камеры состоит в гомогенизации газов перед реакцией. Перемешивание производит магнитный смеситель, управляемый генератором прямоугольных волн. Сердечник размещен в стеклянном поршне, а потоком управляют затворы Баттерфлей, выполненные из слюдяных листочков. Катализаторная камера представляет собой статический циркуляционный реактор, с шлифным соединением. Её температура может быть регулирована различными способами. В области средних температур (0—100°C) может быть применен ультратермостат, а для достижения более высоких температур используется электропечь. Ее отопление регулируется электронным регулятором температуры. Теплопередающая среда печи, применяемой в области 100—500°C представляет собой воздух. Охлаждение катализаторной камеры обеспечивается охлаждающей средой в сосуде Дьюара, ждающей средой может быть лед, смесь бензина и сухого льда, жидкий азот и т. д. Измерение температуры осуществляется термоэлементом из никеля-хромоникеля, ртутным или спиртовым термометром, или же метановым термометром давления.

К камере реакции, состоящей из смесительной и катализаторной камер, присоединяется пробоотбирательный кран производства фирмы Карло Эрба, со сменным объемом проб, через который проба газа подается в поток газаносителя газового хроматографа. Газовый хроматограф — типа Карло Эрба 2450 Т, с двумя пламенно-ионизационными детекторами, детектором теплопроводности и интегратором типа Хиноин Дигинт 34.

### Измерение поверхности в экспериментальной установке

Для определения поверхности катализаторов распространен целый ряд вариантов установок, действующих по волуметрическому и гравиметрическому принципам [1, 2]. В применяемой нами установке для испытания катализатора гравиметрических способ неприменим. В основе волуметрического метода определения поверхности лежит уравнение ВЕТ. Согласно этому уравнению, на первый слой молекул, теплота адсорбции которого не зависит от покрытости, в некоторых случаях могут адсорбироваться и дальнейшие слои, причем уже приходится считаться только с собственной кохезией адсорбата. Линеаризованная форма уравнения:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

где  $p$  — адсорбционное равновесное давление;  $p_0$  — давление пара адсорбтива на температуре изотермы;  $V$  — адсорбированное количество при равновесном

давлении  $p$ ;  $V_m$  — количество адсорбированного материала, необходимое для мономолекулярной покрытости;  $c$  — постоянное, значение которого экспоненциально зависит от разности теплоты адсорбции первого слоя и теплоты испарения адсорбата-жидкости.

Поскольку уравнение пригодно для описания данной экспериментальной изотермы, изображая левую сторону уравнения (1) в зависимости от относительного давления  $p_r = p/p_0$  должна получиться прямая, из осевого сечения и углового коэффициента которой можно вычислить предельное значение ( $V_\infty$ ), соответствующее полной мономолекулярной покрытости, а также постоянную уравнения,  $c$ .

При объемном определении количество газа ( $V$ ), исчезающего из газового пространства катализатора, измеряется изменением газового давления. Записанный для объемов материальный баланс:

$$V_g = V + V_h \quad (2)$$

т. е. часть газа, приведенного в контакт с катализатором (отмеряемого в пространство реакции) адсорбируется ( $V$ ), причем другая часть его остается в пространстве реакции, т. е. в мертвом пространстве ( $V_h$ ). Погрешность определения мертвого пространства и измерения давления приобретает значение тогда, когда ее величина становится соизмеримой с количеством адсорбированного газа, т. е. когда  $V$  вычисляется из уравнения (2) в качестве небольшой разности больших чисел. В данном случае мертвое пространство задано. Поэтому точность определения, т. е. соотношение адсорбированного и оставшегося в мертвом пространстве газа может быть увеличено только так, что путем снижения равновесного парового давления уменьшается и количество оставшегося в мертвом пространстве газа. Но равновесное паровое давление, относящееся к одинаковому количеству адсорбированного материала зависит от качества адсорбата, т. е. адсорбат более высокой точки кипения лучше соответствует этим требованиям.

Для измерения поверхности чаще всего применяется адсорбционная изотерма азота, на температуре жидкого азота, или же на температуре между жидким азотом и жидким кислородом. Область применения уравнения BET для адсорбции азота находится в пределах  $p_r = 0,05—0,75$ . Это соответствует равновесному давлению азота  $0,05—0,40$  бар на указанных выше двух температурах. Равновесное давление паров метана на такой же температуре составляет  $0,013$  бар. Вышеприведенной области относительного давления теперь соответствует равновесное давление метана  $p = 0,0016—0,0048$  бар. Этому соответственно, при применении метана вместо азота, количество неадсорбированного газа, оставшегося в мертвом пространстве, — соответственно равновесным паровым давлениям — сокращается в  $0,01$  раз. (Не говоря при этом о различиях, происходящих из различной площади, занимаемой двумя молекулами).

Применение — в небольшом количестве — криптона обеспечивает даже более выгодные условия чем в предыдущем случае; причем равновесное паровое давление криптона составляет на  $-195,5^{\circ}\text{C}$  0,004 бар (4).

В данном случае применение метана оказывается более выгодным, чем применение криптона, потому, что равновесное паровое давление метана может быть измерено на температуре изотермы, без установки специального манометра, путем газовой хроматографии, пламенноионизационным детектором.

Из результатов измерений, на основе уравнения (1) можно определить количество газа, относящееся к мономолекулярной покрытости, по которому можно вычислить-площадь, занимаемая молекулой адсорбата — поверхность катализатора (F):

$$F = \frac{V_m(\text{см}^3)}{22414/\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}} 6,23 \cdot 10^{23} (\text{шт} \cdot \text{моль}^{-1}) \cdot \sigma (\text{см}^2 \cdot \text{шт}^{-1})$$

где  $\sigma$  — площадь, занимаемая одной молекулой. Для определения  $\sigma$  распространено три метода:

- из констант Ван дер Ваалсового уравнения (VdW)
- из молекулярной модели (Мод.)
- и расчетом из плотности жидкости данного вещества на точке кипения (I. d).

При применении указанных трех методов получается три различных результата, что указывает на недостаточность теорий. В качестве примера, на основе данных, составленных А. Л. МакКлеллан и Х. Ф. Харнсбергер [5], в таблице 1 приведены некоторые значения площадей, определенные разными способами.

Таблица 1

Площадь, занимаемая молекулами определенная разными методами

Материал	Площадь, занимаемая одной молекулой (нм <sup>2</sup> )		
	VdW	Мод	I. d.
Ar	0,136	0,114	0,138 (-195°C)
CH <sub>4</sub>	0,165	0,106	0,158 (-196°C)
			0,159 (-184°C)
			0,161 (-164°C)
			0,164 (-160°C)
N <sub>2</sub>	0,153	—	0,162 (-196°C)

Из-за возможных отклонений как правило, задается значение площади, занимаемой одной молекулой, взятое за основу расчета.

На практике больше всего распространена поверхность, вычисленная из адсорбционной изотермы  $N_2$ . Надежность результатов измерений другими методами повышается, если проводим несколько сравнительных, контрольных измерений на данном адсорбенте, принимая адсорбционную изотерму  $N_2$ .

### Результаты экспериментов и обработка данных на малой ЭВМ

Эксперименты проводились нами на образце катализатора окиси  $\alpha$ -хрома(III). В реакторе, наряду с определением начальной скорости реакций конверсии  $o-p-H_2$ , обмена  $H_2-D_2$ , гидрирования и тритирования этилена на катализаторе (6, 7, 8), была измерена и адсорбционная изотерма метана и определена поверхность катализатора.

Измерение поверхности проводится так, что в отсосанную смесительную камеру дозируется известное количество метана из калиброванной камеры. Давление его отчасти вычисляется, отчасти измеряется газовым хроматографом. Таким образом, у каждой дозировки получается пара данных, которая может быть использована для дальнейшего уточнения площадей пиков хроматограммы и замеренным значением давления.

Минуем дальнейшее описание подробностей измерения поверхности, так как они не отличаются от общеизвестного волюметрического метода.

Обработка данных на ЭВМ разбивается на две части:

- накопление данных о паровом давлении метана, калибрование на основании площадей пиков, их дополнение и коррекция на кассете;
- вычисление удельной поверхности из всегдашних результатов измерений.

Примененная ЭВМ представила собой настольную малую ЭВМ типа Wang 2200. Ход расчета следующий:

- на пары значений «калибровочная площадь пиков — давление метана» прилагается полином седьмой степени;
- из данных измерений — давление метана в калиброванной камере, пропорциональная равновесному давлению пара площадь пика на хроматограмме, температура — используя необходимые константы, вычисляем количество всех молекул метана, внесенных в камеру реакции, а также число молекул, оставшихся в паровом пространстве после наступления равновесия, а также адсорбированных молекул. Используя их, получают значения  $p/p_0$  и  $p/N_0$  ( $p_0 - p$ );
- проводим линейную регрессию пар значений, относящихся к значениям  $0,05 < p/p_0 < 0,35$ ;
- из углового коэффициента и сечения прямой по оси вычисляем количество молекул, необходимых для мономолекулярной покрытости;
- с учетом площади, занимаемой молекулой метана ( $0,132 \text{ нм}^2$ ) а также навески катализатора вычисляется удельная поверхность.

Поверхность образцов катализаторов была определена и методом ВЕТ, на основе адсорбционной изотермы  $N_2$ . Поверхности, определенные по адсорбции  $N_2$  и метана — как об этом свидетельствуют и данные табл. 2 — хорошо совпадают. Измерения адсорбции азота были проведены в специальной установке ВЕТ.

Таблица 2

Поверхности катализаторов, определенные по адсорбционным изотермам метана и азота

Количество окиси $\alpha$ -хрома (III) (г)	Поверхность, измерения метаном ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Удельная поверхность ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	
		метаном	$N_2$
0,15	7,97	53,1	} 53,0
0,48	25,3	52,7	
0,93	48,4	52,0	

По нашему опыту, с помощью адсорбционного метода, на основе концепции ВЕТ, поверхность катализаторов может быть надежно измерена даже при относительно малом количестве катализаторов, или же относительно большом мертвом пространстве. Таким образом, данный метод может быть эффективно применен для определения поверхностей катализаторов в статическом реакторе. Обработка данных на ЭВМ в большой мере ускоряет оценку и позволяет статистически обработать данные. Таким образом, получается информация и о надежности результатов измерений.

### Выражение благодарности

Авторы выражают благодарность стеклотехникам БТУ—Б. Каплар, Д. Сабо, М. Чуя и И. Куглич — за помощь в изготовлении экспериментальной установки для испытания катализаторов.

### Резюме

Авторы описывают каталитический реактор статической системы, изготовленный из стекла, в котором, кроме различных газовых реакций может быть определена и поверхность катализатора. Поверхность была определена волюмометрическим методом ВЕТ, адсорбцией метана. Проводились сравнительные измерения с измерением поверхности по адсорбции азота, причем было установлено, что данный метод эффективно применим и для определения поверхности катализаторов относительно небольшой поверхности. Результаты измерений были обработаны с помощью малой ЭВМ; процесс обработки данных также описывается.

## Литература

1. HALÁSZ J.: Gáz-, gőz adszorpció mérésére szolgáló berendezések. Mérnöktovábbképző Intézet 1953—54 előadássorozatából: 3019.
2. KALLÓ D., SZABÓ Z.: Kontakt katalízis 679—702, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.
3. HODGMAN C. D.: "Handbook of Chemistry and Physics" Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, Ohio, USA 1963.
4. KIRÁLY J.: Magyar Kémiai Folyóirat, **68**, 2, 77—80 (1962).
5. McCLELLAN A. L., HARNBERGER H. F.: Journal of Colloid and Interface Science, **23**, 577—599 (1967).
6. GUCZI L., KÁLMÁN J., MATUSEK K.: Reaction Kinetics and Catalysis Letters **1**, 1, 51—56 (1974).
7. KÁLMÁN J., GUCZI L.: Journal of Catalysis **47**, 371—383 (1977).
8. GUCZI L., KÁLMÁN J., SÁRKÁNY A.: Mechanismus of Hydrocarbon Reactions, 173—185. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.

д-р КАЛЬМАН Янош }  
ХАЙОШ Роберт } Н-1521 Будапешт  
д-р ШИҚЛОШ Пал }