

Сафаров М.М., Абдуназаров С.С., Назирмадов Д.

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА АДсорбЦИИ  
КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОЙ  
ПОРИСТОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ**

*M.M. Safarov, S.S. Abdunazarov, D. Nazirmadov*

**THE RELATIONSHIP OF HEAT CAPACITY AND COEFFICIENT OF ADSORPTION OF  
THE COBALT-BASED CATALYST GRANULATED POROUS ALUMINA**

УДК: 665.656.04.

В работе приводятся результаты экспериментального определения коэффициента адсорбции и теплоемкости кобальтовых катализаторов на основе гранулированной пористой окиси алюминия в процессе увлажнения. Кобальтовые катализаторы имеющие цилиндрическую форму с размерами (0,85-1,25)мм, предназначены для осуществления на них процессов разложения однокомпонентных жидких топлив гидразина и закиса азота. Исследование теплоемкости и адсорбционных технически важных композиционных материалов в твердой фазе при комнатной температуре имеет большое научное и прикладное значение. Систематические исследования теплоемкости и коэффициент адсорбции дают полезные сведения о природе материалов, позволяют определить практическое их использование, а также служат основой для дальнейшего развития физики твердого тела. Знание теплоемкости и адсорбционных характеристик особенно важна при конструировании промышленных тепловых установок самых разнообразных типов.

**Ключевые слова:** коэффициент адсорбции, теплоемкость, кобальтовый катализатор, цилиндрическая форма размерами (0,85-1,25) мм, время, цилиндрический биалориметр, электронные весы, метод регулярного теплового режима первого рода.

**Key words:** adsorption coefficient, thermal conductivity, iridi catalyst, the time, the cylindrical biocalorimetry, electronic scales, method regular thermal regime of the first kind.

**Основные характеристики исследуемых катализаторов**

Методом приготовления исследуемых кобальтовых катализаторов (независимо от природы металла) является одно – или многократная пропитка пористых носителей водным раствором солей, содержащих активный компонент – металла в данном случае кобальт. Пропитанные носители термообработывают на воздухе или в среде инертного газа с целью разложения нанесенных солей и подвергают термообработке в водороде, в процессе которой разложенные соли восстанавливаются до металлов [1-3]. Конечная температура разложения и восстановления нанесенных солей обычно составляют 523–773К. Заключительной стадией приготовления

катализаторов является пассивация восстановленного катализатора при температуре от 323К до комнатной азотом, содержащим не более 1% объемного кислорода. Стадия пассивации необходима для удаления с поверхности металла адсорбированного водорода и предотвращения неуправляемого процесса его окисления при выгрузке из реактора восстановления на воздухе.

**Кобальтовые катализаторы** представляют собой диспергированный кобальт, распределенный на поверхности носителей СНД, СНГ – 2 или НА – 1. Катализаторы, в основном, повторяют пористую структуру носителей за исключением области микропор, в которой распределяется кобальт. Механическая прочность катализаторов также определяется прочностью носителя. Кобальтовые катализаторы обладают наивысшей каталитической активностью в реакции разложения гидразина и используются в каталитических реакторах различных двигателей и газогенераторах в РТ.

Теплоемкость один из физических параметров, который различающий завысит от концентрации наполнителя т.е. кобальт. Чем больше концентрации нанонаполнителя, тем меньше коэффициент теплоемкости.

В данной работе мы определили теплоемкость и коэффициент адсорбции. Для исследования теплоемкости катализаторов нами использована метод регулярного теплового режима первого рода [4]. Для определения коэффициента адсорбции нами разработана и собрана экспериментальная установка методом взвешивания [5]. После измерения массы образцов в сухом и влажном состоянии определим коэффициент адсорбции по уравнению:

$$\Gamma = \frac{m_2 - m_1}{M_{\text{вод}} m_1} \quad (1)$$

где  $m_2$  – масса объекта во влажном состоянии, гр;  $m_1$  – начальная масса сухого образца, гр;  $M_{\text{вод}}$  – молекулярная масса воды, кг/мол. В качестве увлажнителя катализаторов использована вода (пары воды).

Таблица 1. Коэффициент адсорбция зависит от изменении массы засыпки имеющий цилиндрическую форма с размерами (0,82-1,25) мм в среде паров воды.

t, час	m <sub>1</sub> , гр	Δm =(m <sub>2</sub> -m <sub>1</sub> ), гр				M <sub>вод</sub> , гр/мол	Γ · 10 <sup>-3</sup> мол/гр			
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +11,44% Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +15,7% Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +19,43% Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25% Co		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +11,44% Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +15,7% Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +19,43% Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25% Co
0,5	0,5	0,513	0,510	0,508	0,506	18	1,44	1,11	0,888	0,666
1,0		0,519	0,515	0,513	0,510		2,11	1,66	1,44	1,11
1,5		0,525	0,520	0,517	0,514		2,77	2,22	1,88	1,55
2,0		0,530	0,525	0,520	0,517		3,33	2,77	2,22	1,88
2,5		0,535	0,529	0,524	0,521		3,88	3,22	2,66	2,33
3,0		0,539	0,533	0,528	0,524		4,33	3,66	3,11	2,66
3,5		0,543	0,536	0,531	0,527		4,77	4,00	3,44	3,00
4,0		0,546	0,540	0,535	0,530		5,11	4,44	3,88	3,33
4,5		0,548	0,542	0,537	0,533		5,33	4,66	4,11	3,66
5,0		0,550	0,544	0,539	0,535		5,55	4,88	4,33	3,88
5,5		0,551	0,546	0,540	0,537		5,66	5,11	4,44	4,11
6,0		0,552	0,547	0,542	0,539		5,77	5,22	4,66	4,33
6,5		0,553	0,548	0,543	0,540		5,88	5,33	4,77	4,44

Используя значения таблицы 1., вычислим коэффициент адсорбции исследуемых образцов (таблицу 2.) в среде паров воды.

Таблица 2. Зависимость теплоемкости от коэффициента адсорбции кобальтовых катализаторов (цилиндрическая форма) в среде паров воды

C <sub>p</sub> , Дж/кг·К			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +11,44% Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +15,7% Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +19,43% Co	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +25% Co
919	874	846	826
Γ · 10 <sup>-3</sup> моль/гр			
1,44	1,11	0,888	0,666
2,22	1,66	1,44	1,111
2,77	2,22	1,88	1,55
3,33	2,77	2,22	1,88
3,88	3,22	2,66	2,22
4,33	3,66	3,00	2,55
4,77	4,00	3,33	2,88
5,11	4,33	3,66	3,22
5,33	4,55	3,88	3,44
5,55	4,77	4,11	3,66
5,66	5,00	4,33	3,88
5,77	5,22	4,55	4,11
5,88	5,33	4,77	4,44

Как видно, из таблицы 2., теплоемкость кобальтовых катализаторов зависит от концентрации нанокобальта. Используя из таблицы 2 построим графику C<sub>p</sub> = f(Γ) (рисунок 1).

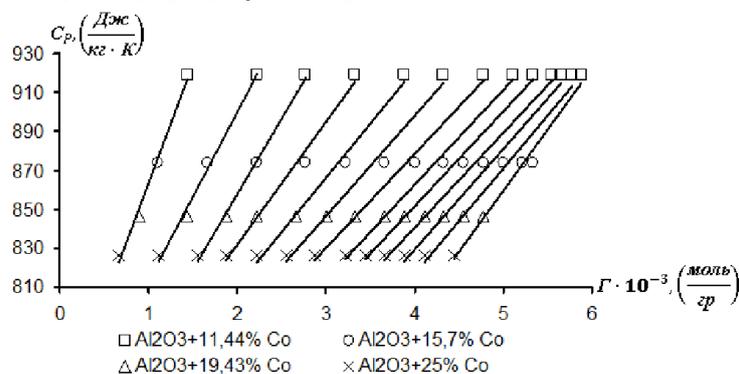


Рисунок 1. Корреляция теплоемкости и коэффициента адсорбции кобальтовых катализаторов (цилиндрической форма) в среде паров воды.

Согласно, рис.1., для 30 минут увлажнения катализатора выявим корреляцию между коэффициентом теплоемкости  $C_p$  и коэффициентом адсорбции  $\Gamma$  в среде паров воды. Для обработки прямые линии приведенные на рисунке 1., графоаналитическому методу принята  $C_{p1} = \text{const} = 873 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$  (таблица 3.).

Далее для обобщения и обработки прямые линии приведенные на рисунке 1., используем в следующей функциональной зависимости:

$$\frac{C_p}{C_{p1}} = f\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_1}\right) \quad (2)$$

где,  $C_p, C_{p1}$  – коэффициент теплоемкости кобальтовых катализаторов на основе гранулированных пористой окиси алюминия (цилиндрическая форма с размерами (0,85-1,25) мм) при различных коэффициентах адсорбции  $\Gamma$  и  $\Gamma_1$ :  $C_{p1} = 873 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ .

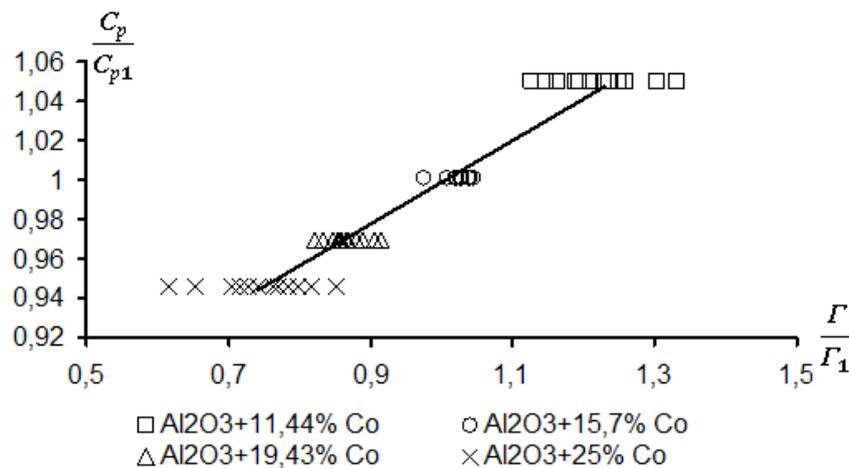
**Таблица 3. Теплоемкость кобальтового катализатора на основе гранулированной пористой окиси алюминия (цилиндрическая форма) в среде паров воды.**

$C_p, \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$				$C_{p1}$ $\text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$C_p/C_{p1}$			
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 11,44\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 15,7\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,43\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 25\% \text{ Co}$		$\text{Al}_2\text{O}_3 + 11,44\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 15,7\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,43\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 25\% \text{ Co}$
919	874	846	826	873	1,050	1,001	0,969	0,946

**Таблица 4. Результаты относительного коэффициента адсорбции  $\Gamma/\Gamma_1$  от время увлажнения в среде паров воды.**

t, час	$\Gamma \cdot 10^{-3} \text{ (моль/гр)}$				$\Gamma_1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/гр)}$	$\Gamma/\Gamma_1$			
	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 11,44\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 15,7\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,43\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 25\% \text{ Co}$		$\text{Al}_2\text{O}_3 + 11,44\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 15,7\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,43\% \text{ Co}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 25\% \text{ Co}$
0,5	1,44	1,11	0,888	0,666	1,08	1,333	1,027	0,822	0,616
1,0	2,22	1,66	1,44	1,111	1,7	1,305	0,976	0,847	0,653
1,5	2,77	2,22	1,88	1,55	2,2	1,259	1,009	0,854	0,704
2,0	3,33	2,77	2,22	1,88	2,66	1,251	1,041	0,834	0,706
2,5	3,88	3,22	2,66	2,22	3,1	1,251	1,038	0,858	0,716
3,0	4,33	3,66	3	2,55	3,5	1,237	1,045	0,857	0,728
3,5	4,77	4	3,33	2,88	3,88	1,229	1,030	0,858	0,742
4,0	5,11	4,33	3,66	3,22	4,22	1,210	1,026	0,867	0,763
4,5	5,33	4,55	3,88	3,44	4,46	1,195	1,020	0,869	0,771
5,0	5,55	4,77	4,11	3,66	4,66	1,190	1,023	0,881	0,785
5,5	5,66	5	4,33	3,88	4,86	1,164	1,028	0,890	0,798
6,0	5,77	5,22	4,55	4,11	5,02	1,149	1,039	0,906	0,818
6,5	5,88	5,33	4,77	4,44	5,21	1,128	1,023	0,915	0,852

Используя данные таблиц 3 и 4 построим график зависимости  $C_p/C_{p1} = f(\Gamma/\Gamma_1)$  (рисунок 2.).



**Рисунок 2.** Зависимость относительной теплоемкости ( $C_p/C_{p1}$ ) от относительной ( $\Gamma/\Gamma_1$ ) кобальтовых катализаторов имеющие цилиндрическую форму, в среде паров воды.

Прямая линии приведенная на рисунке 2., описывается уравнением:

$$\frac{C_p}{C_{p1}} = \left(-A \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_1}\right) + B\right) \quad (3)$$

Из уравнения (3) получим:

$$C_p = \left( -A \left( \frac{\Gamma}{\Gamma_1} \right) + B \right) \cdot C_{p1} \quad (4)$$

где  $C_{p1} = 873 \text{ Дж}/(\text{кг К})$ ,

Анализ значения  $\Gamma_1$  показывает, что они являются функциями времени ( $t$ , час) (Рисунок 3.). Как видно, из рисунка 3., все значения  $\Gamma_1$  вложиться вдоль общей кривой. Кривая линия показанная на рисунке 3., описывается уравнением:

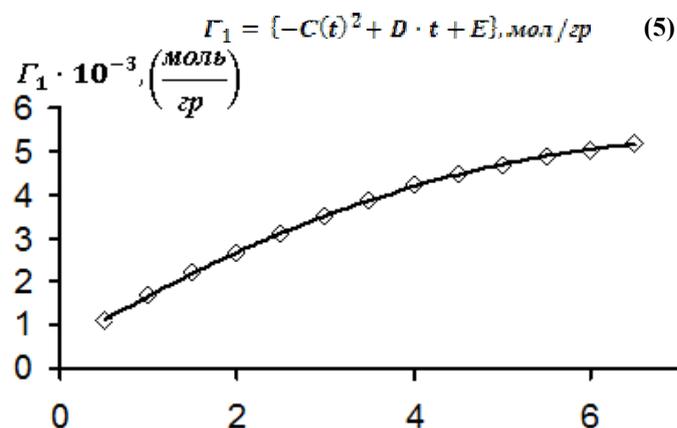


Рисунок 3. Зависимость  $\Gamma_1$  от  $t$  в среде паров воды для кобальтовых катализаторов имеющую цилиндрическую форму (0,85-1,25 мм).

Из уравнение (4) и (5) получим:

$$C_p = \left[ -A \left( \frac{\Gamma}{(-C(t)^2 + D \cdot t + E)} \right) + B \right] C_{p1} \cdot \frac{\text{Вт}}{\text{мК}} \quad (6)$$

где  $A = 0,2118$ ;  $B = 0,7872$ ;  $C = 0,0808$ ;  $D = 1,2413$ ;  $E = 0,5096$ .

Уравнение (6) является корреляционной функцией связывающие между теплоемкостью и коэффициентом адсорбции кобальтовых катализаторов на основе гранулированной пористой окиси алюминия (цилиндрическая форма диаметром равна 0,85-1,25 мм) в среде паров воды. Данные уравнения позволят рассчитать коэффициент теплоемкости не исследованных кобальтовых катализаторов на основе гранулированного пористой окиси алюминия. Для данного расчета необходимо иметь значение коэффициента адсорбции кобальтовых катализаторов в среде паров воды время увлажнения.

#### Литература:

1. Кирсанов О.Н., Картавченко А.В. Физическая картина процесса гетерогенного каталитического разложения жидкого однокомпонентного топлива (на примере гидразина)// Тр.ГИПХ.-1976.-Т.38.С.118-125.
2. Кирсанов О.Н., Картавченко А.В. и др. Исследование способов получения генераторного газа заданного состава при каталитического разложения гидразина.// Тр ГИПХ.-1978/-Т.52.-С.44-48.
3. Мухленов И.П., Дробкина Е.И., Дерюкина В.И., Солоко В.Е. Технология катализаторов. Л.:Химия, 1979.-325с.
4. Сафаров М.М. Теплофизические свойства гранулированной пористой окиси алюминия содержащей металлические наполнители в газовых средах. Дисс. .... к.т.н, Душанбе,1986,185с.
5. Сафаров М.М., Мирзомамадов А.Г., Абдуназаров С.С., Зарипова М.А. Адсорбционные свойства катализатора на основе гранулированной пористой окиси алюминия. Сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки» МИСи С, Душанбе, 2015.–С.79-80.

Рецензент: д.т.н., доцент Зарипова М.А.