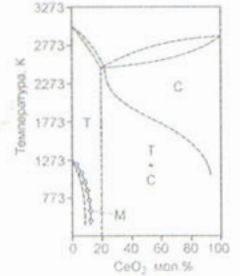
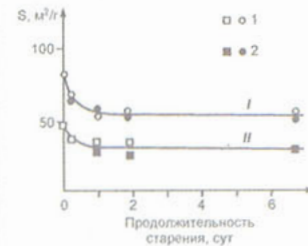
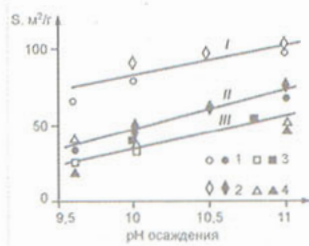
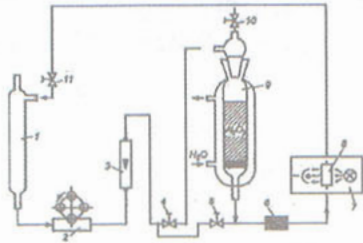
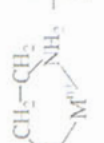
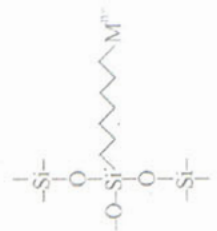
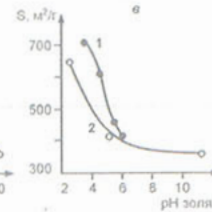
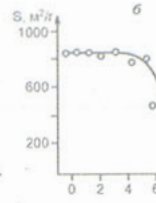
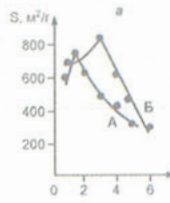
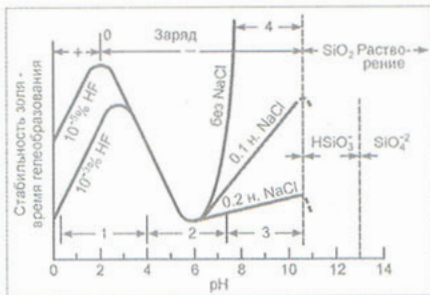


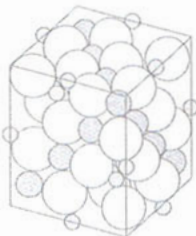
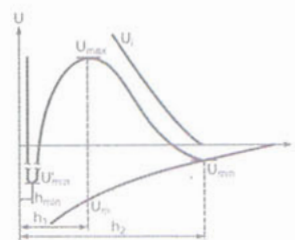
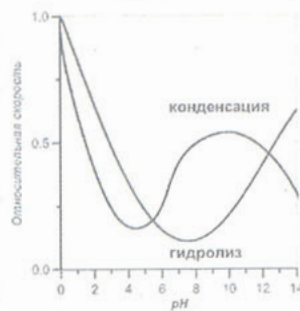
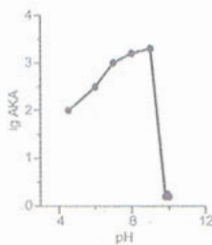
Н.А. ПАХОМОВ



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ



Методическое пособие (Курс лекций)



Новосибирск – 2010

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Факультет естественных наук
Кафедра катализа и адсорбции**

ПАХОМОВ Н.А.

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Методическое пособие
(Курс лекций)**

Новосибирск-2010

Пахомов Н. А. Научные основы приготовления катализаторов : методическое пособие (курс лекций) / Н. А. Пахомов ; Новосиб. гос. ун-т, Фак. естеств. наук, Каф. катализа и адсорбции. - Новосибирск : ИК СО РАН, 2010. - 1 онлайн-ресурс (281 с.): ил..

Аннотация

В курсе лекций «Научные основы приготовления катализаторов» сформулированы задачи и цели научных основ приготовления катализаторов. Рассмотрена зависимость основных характеристик катализаторов от условий приготовления. Сделана классификация катализаторов по состоянию активного компонента и методам приготовления.

Рассмотрена роль и требования к носителям в катализаторах. Сформулированы требования, предъявляемые к исходному сырью для приготовления катализаторов. Рассмотрены основы методов грануляции катализаторных масс.

Рассмотрены физико-химические основы получения катализаторов традиционными методами осаждения, нанесения и механического смешения, а так же новыми методами, основанными на использовании *нанотехнологий*. Приведен стадийный механизм формирования гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении. Рассмотрены физико-химические основы *золь-гель метода*. Изложены основы классической теории кристаллизации и положения теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов по механизму ориентированного наращивания. Приведена классификация уровней взаимодействия гидроксидов при соосаждении.

Рассмотрены способы и механизмы закрепления предшественников активного компонента на поверхности носителей в однокомпонентных и многокомпонентных катализаторах. Современные тенденции в области развития методов нанесения: метод «deposition – precipitation», одностадийный золь – гель метод, метод совместного гелеобразования. Приведены типы распределения активного компонента по зерну носителя и способы его регулирования.

Рассмотрены процессы, протекающие при термической обработке катализаторов: термическое разложение, спекание, полиморфные превращения, твердофазные реакции. Раскрыты факторы, влияющие на глубину взаимодействия компонентов в катализаторах, полученных методом смешения.

Программа дисциплины «**Научные основы приготовления катализаторов**» составлена в соответствии с требованиями к обязательному минимуму содержания и уровню подготовки дипломированного специалиста (бакалавра, магистра) по циклу «естественно-научных дисциплин» Федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования по специальности/направлению «Химия», а также задачами, стоящими перед Новосибирским государственным университетом по реализации инновационной образовательной программы.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие написано на основе курса лекций, которые автор читает с 1986 года студентам Новосибирского государственного университета факультета естественных наук, специализирующихся в области катализа и адсорбции. При написании пособия, как и при создании самого курса, перед автором стоял ряд объективных проблем. Первая проблема состояла в том, что курс «Научные основы приготовления катализаторов» ранее не читался в НГУ, и, насколько известно автору, не читается в настоящее время ни в каком другом ВУЗе нашей страны. Можно считать, что сам предмет является в некотором роде уникальным для высшей школы, и поэтому опыта его преподавания не было не только у автора, но и других специалистов, работающих в данной области. По этой причине на начальном этапе создания курса лекций автор за основу взял опубликованные к тому времени монографии ^{1,2}, которые к настоящему времени стали уже библиографической редкостью. Эти монографии можно считать лучшими в своем роде, не только потому, что других просто не было, но и по тому, что в действительности они содержали обобщенный материал по данной проблеме, накопленный научным сообществом к началу 80-х годов. Вторая проблема была связана с тем, что наука о приготовлении катализаторов, как самостоятельная область знаний, начала формироваться только с конца шестидесятых – начала семидесятых годов прошедшего столетия. По этой причине в данной области еще не устоялась терминология, многие работы, казалось бы, современные на период опубликования, со временем быстро устаревали. После выхода указанных монографий состоялось большое количество отечественных и зарубежных симпозиумов по научным основам приготовления катализаторов, было опубликовано несколько крупных обзоров. В этой связи практически ежегодно автору приходилось обновлять свои лекции, стараясь внести в них самые последние достижения в данной области знаний.

Очень интересной и полезной для исследователей является изданная в конце 1990-х годов под редакцией немецких исследователей настольная книга по гетероген-

¹ Дзисько В.А., Карнаухова А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. 1978. 380 с.

² Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. 1983. 262 с.

ному катализу¹. Первый том этой книги целиком посвящен приготовлению катализаторов. Он состоит из сборника обзорных статей, написанными известными зарубежными учеными по различным разделам приготовления катализаторов. Являясь с одной стороны очень полезной, особенно своей богатой библиографией, данная монография имеет существенный недостаток, поскольку в ней нет единого взгляда на проблему приготовления катализаторов в целом.

Данное пособие можно считать первой попыткой написания учебника по курсу «Научные основы приготовления катализаторов». Написание учебного пособия, а не монографии, наталкивается на известные трудности. В учебниках и пособиях не принято делать литературных ссылок по ходу изложения материала, поскольку априори считается, что материал, включенный в учебник, уже устоялся, является общепризнанным научным сообществом, а сформулированные правила, законы и уравнения часто носят именной характер. Конечно, наука о приготовлении катализаторов еще не достигла такого уровня, как, например, другие химические дисциплины. Но мы решили не нарушать сложившуюся традицию, и в конце пособия приведен список использованной при ее написании литературы.

Данное пособие состоит из двух частей. В первой части рассмотрены общие вопросы приготовления катализаторов, вторая часть посвящена изложению физико-химических основ традиционных методов приготовления. Новые, так называемые, нетрадиционные методы приготовления рассмотрены только фрагментарно и, скорее всего, должны быть предметом отдельных монографий и пособий. В данном пособии практически не рассмотрены вопросы синтеза цеолитов. Возможно, специалисты в области приготовления катализаторов расценят этот факт как существенный недостаток пособия. Но мы здесь сошлемся на то обстоятельство, что синтез цеолитов это настолько обширная область, что в рамках одного курса изложить все, даже основные аспекты их приготовления, не представляется возможным. Интересно отметить, что отечественные и международные конференции по цеолитам проводятся отдельно от конференций по научным основам приготовления катализаторов.

Автор выражает глубокую благодарность академику В.Н. Пармону и член-корр. Р.А. Буянову за полезные замечания и советы, сделанные при подготовке пособия к печати.

¹ Handbook of heterogeneous Catalysis. (Ed. G.Ertl, H.Knozinger, Weitkamp). VCH. 1997.V.1. 426p.

ЧАСТЬ 1

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Введение

Без преувеличения можно утверждать, что около 90 процентов современных химических процессов осуществляется в присутствии катализаторов. Причем существенную часть занимают процессы, в которых реагирующие вещества находятся в виде газовой или жидкой фазы, а катализаторы – в виде пористых твердых тел. Протекающие каталитические реакции в этом случае относятся к явлению гетерогенного катализа, а твердые пористые катализаторы по аналогии часто называют гетерогенными катализаторами. Исключительно важная роль твердых катализаторов уже на самых ранних этапах развития практического промышленного катализа поставила задачу не только поиска эффективных катализаторов, но и проблему их приготовления. Еще недавно: двадцать-тридцать лет назад, среди работников катализаторной промышленности было широко распространено мнение, что, приготовление катализатора является своего рода искусством и главенствующую роль при получении продукта с заданными свойствами играет опыт и интуиция работника, осуществляющего синтез, а не какие-либо рациональные научные основы. По этой причине существовало и продолжает работать правило, что рецептура приготовления катализатора должна подробно описывать все операции, чтобы процесс приготовления катализатора с требуемыми свойствами был воспроизводим. Эмпиризм в области приготовления катализатора в этой связи требовал проведения громадного числа экспериментов, чтобы учесть влияние различных операций и факторов приготовления на показатели катализатора.

Сложившаяся ситуация в области приготовления имела под собой вполне объективные причины. Она была исторически обусловлена процессом познания катализа как физико-химического явления и уровнем развития физических методов исследования твердых тел. Второй важной причиной трудности создания каких-либо обобщающих научных подходов явилось громадное разнообразие катализаторов, различающихся как по своему химическому составу, так и методам приготовления. Между тем общий уровень развития современной химической науки, в том числе и науки о катализе, бурное развитие физико-химических методов исследования позволяет в настоящее время с полной определенностью говорить о становлении новой области знания – научных основ приготовления катализаторов:

В первой части настоящего пособия будут рассмотрены общие вопросы приготовления катализаторов. В их числе будут рассмотрены цели и задачи науки о приго-

товления катализаторов и приведены возможные классификации твердых катализаторов. Будут рассмотрены основные характеристики катализаторов и способы их приготовления. Причем особое внимание будет сконцентрировано на том факте, что синтезе твердых пористых катализаторов основан на существующих и хорошо известных из курса коллоидной химия подходах получения дисперсных частиц и материалов. Как первый и важный этап приготовления катализаторов будут рассмотрены вопросы подготовки и синтеза исходных веществ для приготовления катализаторов. Важным разделом первой части является раздел о роли носителей в катализаторах. В нем будут рассмотрены физико-химические свойства и способы приготовления наиболее распространенных и новых синтетических носителей.

2. История развития научных основ приготовления катализаторов

2.1. Положения Г.К. Борескова о химической природе катализа

Поистине историческим этапом в области развития современной науки о катализе явилось проведение в 1953 г. Всесоюзного совещания по гетерогенному катализу в химической промышленности. На нем с программным изложением своих взглядов на сущность каталитического действия выступил профессор Г.К. Боресков – впоследствии академик, основатель первого в мире Института катализа в Новосибирском Академгородке. В своем докладе Г.К. Боресков выступил в защиту химического подхода к катализу, сформировавшегося еще во второй половине 19-го века, но необоснованно считавшегося в середине 20-го века рядом исследователей устаревшим, не соответствующим сложившемуся на тот период уровню физической химии. Г.К. Боресков особенно подчеркнул следующие положения:

1. «Изменение скорости химической реакции при гетерогенном катализе вызывается промежуточным поверхностным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором. Соответственно этому активность твердого катализатора в отношении данной реакции определяется в первую очередь его химическими свойствами.

2. Каталитическая активность присуща нормальной поверхности кристаллических твердых тел и не связана с особым состоянием или особыми структурными элементами их поверхности.

3. Удельная каталитическая активность (активность единицы поверхности) катализаторов постоянного состава приблизительно одинакова. Основным фактором, определяющим удельную каталитическую активность, является химический состав и химическое строение катализатора.

4. Для катализаторов определенной удельной каталитической активности мощным фактором повышения активности единицы объема, характеризующей промышленную ценность катализатора, является увеличение работающей поверхности, Это может быть достигнуто путем увеличения внутренней поверхности и создания пористой оптимальной структуры катализатора, обеспечивающей высокую степень использования его внутренней поверхности».

2.2. Основные проблемы катализа

Сформулированные выше положения для простых реакций, протекающих на активных участках одного типа, можно выразить математически в виде простого уравнения, несущего в то же время большую физико-химическую смысловую нагрузку:

$$W = A_{уд}XS\eta \quad (1)$$

где:

W – каталитическая активность, определяемая количеством вещества, реагирующим в единицу времени в заданных условиях в единице объема катализатора;

$A_{уд}$ – удельная каталитическая активность (УКА): активность единицы поверхности катализатора;

S – полная площадь поверхности катализатора в единице объема;

η – степень использования внутренней поверхности катализатора, равная отношению действительной скорости реакции к той, которая отвечала бы концентрациям всех компонентов у поверхности и температуре поверхности катализатора такими же, как и в объеме реакционной смеси;

X – доля активной поверхности или активного компонента.

В уравнении (1) чисто химическим является параметр $A_{уд}$, который определяется химическим составом катализатора, его структурой на атомно-молекулярном уровне. Величины S и η связаны с макроскопическими структурно-геометрическими характеристиками, совокупность которых принято называть **текстурой**.

Представленные выше положения в дальнейшем были углублены и развиты в работах как самого Г.К. Борескова, так и его учеников, но в те годы, несмотря на критику со стороны приверженцев структурных подходов к пониманию явления катализа, они сыграли очень важную роль в формировании современных представлений науки о катализе и определили направления исследований на несколько десятилетий вперед. Начиная с этого времени, исследования по катализу стали развиваться по трем основным направлениям:

- **Создание теории предвидения каталитического действия**

В задачу этого направления входит глубокое изучение природы промежуточных соединений, механизма реакций и раскрытие зависимости удельной каталитической активности от химического состава и строения катализатора на атомно-молекулярном уровне.

- **Создание научных основ приготовления и технологии катализаторов**

Целью данного направления является разработка теоретических и экспериментальных подходов целенаправленного синтеза катализаторов с заданными свойствами:

химическим и фазовым составом, строением и структурой активного компонента (или активного центра) и текстурными характеристиками. Следует особенно подчеркнуть, что научные основы приготовления катализаторов включают в себя решение двух равнозначных по важности и очень часто взаимосвязанных задач: управление процессом синтеза химического и фазового состава катализатора с одновременным управлением формирования его текстуры.

- **Развитие научных основ технологии каталитических процессов**

Данная проблема включает изучение кинетики каталитических реакций и математическое моделирование каталитических процессов (определение типа каталитического реактора, оптимальных условия процесса, технологической схемы).

2.3. Основные исторические этапы развития научных основ приготовления

В области развития научных основ приготовления катализаторов можно выделить несколько важных исторических этапов, связанных с определенным уровнем экспериментальных методов исследования физико-химических свойств пористых твердых тел.

Первый этап связан с развитием в 1938 г. теории полимолекулярной адсорбции и создания на ее основе метода БЭТ для измерения удельной поверхности пористых тел, названного так по первым буквам авторов данной работы: Брунауэр, Эммет, Теллер^[1]. До того времени в литературе дискутировался вопрос: работает в ходе реакции только внешняя поверхность катализатора, омываемая реакционным газом, или процесс протекает и на внутренней поверхности. Применяемые в те годы методы измерения поверхности -- микроскопический, рентгенографический, адсорбционный, по скорости растворения и др. -- давали для одного и того же катализатора различные значения величины поверхности. Теория БЭТ позволила достаточно надежно определять величину внутренней поверхности катализатора на основе экспериментальных данных. Основные положения данной теории по сей день используются для определения площади поверхности катализаторов.

Второй этап относится к периоду 40-50-х годов и связан с развитием методик измерения каталитической активности в безградиентных условиях. В эти годы была развита проточно-циркуляционная методика испытания каталитической активности. Это значительно повысило надежность каталитических экспериментов и позволило на-

¹ Brunauer S, Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.

прямо измерять скорость каталитической реакции. Последнее обстоятельство в сочетании с определением величины работающей поверхности катализатора методом БЭТ позволило Г.К. Борескову ввести понятие об удельной каталитической активности (УКА) и сформулировать приведенное выше правило о приблизительном постоянстве УКА для катализаторов постоянного химического состава

Следует особенно подчеркнуть, что первые два этапа явились основополагающей базой для постановки самой проблемы создания теории приготовления. Однако определенные успехи в этой области стали возможны только после развития *третьего этапа*. В конце 60-70-х годов началось интенсивное применение новых физических методов исследования объема и поверхности пористых тел. Это позволило выйти на качественно новый уровень получения информации о формировании катализаторов (в том числе и на атомно-молекулярном уровне). Приготовление катализаторов из «кулинарного искусства», как его иногда называли, основанного на эмпирическом и интуитивном переборе условий и методов, стало превращаться в науку по мере развития и возникновения физических методов исследования, позволяющих следить за изменением характеристик и свойств получаемого катализатора на всех его начальных, промежуточных и конечных стадиях приготовления. В результате таких исследований были сформулированы теоретические и практические научные основы синтеза катализаторов в рамках определенных методов приготовления для однотипных по своей химической природе веществ. По мере углубления знаний о механизмах формирования каталитических систем происходило усовершенствование и усложнение методов приготовления. Все это позволило в конце 80-х – начале 90-х годов прошлого века перейти к качественно новому, *четвертому этапу* развития научных основ приготовления. Он проявился в усовершенствовании традиционных методов и интенсивном внедрении в сферу приготовления катализаторов так называемых нетрадиционных, новых методов, большинство из которых основано на современных достижениях в области химических и физических нанотехнологий.

2.4. Классификация катализаторов.

Основные промышленные катализаторы

Применение самых современных и мощных физических методов исследования не является гарантией того, что верная теория будет создана, если в ее основу положены неверные методологические подходы и принципы. Для определения таких принципов в области создания научных основ приготовления нам потребуется познакомиться с наиболее распространенными промышленными катализаторами и попытаться их классифицировать по важнейшим признакам и свойствам. Одна из возможных классификаций представлена в таблице 1.

Поскольку определяющим является химический состав катализатора, то очевидно в первую очередь необходимо разделить катализаторы по классу химических соединений. В этой связи в отдельные подгруппы должны быть отнесены катализаторы соответственно на основе металлов, оксидов, гидридов, кислот и солей. Они в свою очередь, как это видно из таблицы 1, могут быть разделены на однокомпонентные и многокомпонентные системы.

Возникает резонный вопрос: должны ли мы создавать научные основы приготовления отдельно для каждого класса химических соединений. Забегая вперед, следует сказать, что очень часто катализаторы различного химического состава могут быть приготовлены с использованием одних и тех же методов и закономерностей, за исключением лишь тех операций, которые определяют химическую специфику катализатора. Так, например, металлические катализаторы могут быть приготовлены теми же методами, что и оксиды, с той лишь разницей, что на заключительной стадии для перевода оксида в металл его подвергают восстановительной обработке.

Таким образом, различия в химическом составе не могут быть полностью положены в основание теории, но, несомненно, должны каким-либо образом учитываться.

Таблица 1. Классификация твердых катализаторов.

| Основной групповой признак | Подгруппы | Примеры катализаторов и процессов | |
|---|---|--|--|
| 1. Химический состав активного компонента | 1.1. Металлы и сплавы | Ni, Pt, Pd, Ru, Co Сплавы Pt-Ru Pt и Pt-Sn (на носителе) Pt и Pd (на носителе) Ni (Co) – Ренея | Гидрирование связи C=C, CO Окисление NH ₃ до NO; Риформинг, дегидрирование Глубокое окисление Гидрирование |
| | 1.2.1. Индивидуальные оксиды | CuO, Co ₃ O ₄ , MnO ₂ | Глубокое окисление |
| | 1.2.2. Сложные оксиды | ZnO-Cr ₂ O ₃ , CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃ V ₂ O ₅ -K ₂ S ₂ O ₇ -SiO ₂ Цеолиты, Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ CaO-NiO-Cr ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -K ₂ O V ₂ O ₅ -MoO ₃ , молибдаты Fe, Bi | Синтез спиртов из CO и H ₂ Окисление SO ₂ в SO ₃ Крекинг, изомеризация Дегидрирование С ₄ -С ₅ алканов Дегидрирование С ₄ -С ₅ алкенов Парциальное окисление углеводов |
| | 1.3. Соли | CuCl ₂ -PdCl ₂ CuCl ₂ /Al ₂ O ₃ AlCl ₃ NiS, CoS-MoS/Al ₂ O | Окисление этилена в ацетальдегид Оксихлорирование Изомеризация и алкилирование углеводов Гидрообессеривание |
| | 1.4. Кислоты Твердые суперкислоты | H ₃ PO ₄ на носителях ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ | Гидратация олефинов Изомеризация, алкилирование |
| | 1.5. Гидриды | ZrH ₄ /SiO ₂ Ni-Mg-H | Полимеризация олефинов Селективное гидрирование |
| 2. Состояние активного компонента | 2.1. Массивные а) пористые и непористые б) плавленные в) скелетные | CuO, Pt-Ru – сетка Fe-K ₂ O-Al ₂ O ₃ Ni (Co) – Ренея | Синтез аммиака |
| | 2.2. Нанесенные | Pt/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Pd/C CuO/Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , CoO-MoO/Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ -K ₂ S ₂ O ₇ /SiO ₂ | |
| 3. Методы | 3.1. Осаждение | Носители: | |

| Основной групповой признак | Подгруппы | Примеры катализаторов и процессов |
|-------------------------------------|---|---|
| приготовления (традиционные) | | Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, TiO ₂ , ZnAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄ ; Катализаторы: CuO, Co ₃ O ₄ , MnO ₂ , ZnO-Cr ₂ O ₃ , CuO-ZnO- Cr ₂ O ₃ цеолиты, Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ , CuO/Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ CaO-NiO-Cr ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -K ₂ O V ₂ O ₅ -MoO ₃ , молибдаты Fe, Bi, перовскиты (CaFe ₂ O ₅ , BaTiO ₃ LaCoO ₃ и т.п.) |
| | 3.2. Механическое смешение | ZnCr ₂ O ₄ , CuCr ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄ Ni/Al ₂ O ₃ , NiO/Al ₂ O ₃ , CuO/Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -K ₂ O V ₂ O ₅ -MoO ₃ , ZnAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄ ; перовскиты (CaFe ₂ O ₅ , BaTiO ₃ LaCoO ₃ и т.п.) |
| | 3.3. Термическое разложение солей и гидроксидов | Al ₂ O ₃ , CuO, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ перовскиты (BaTiO ₃ ,LaCoO ₃ и т.п.) ZnAl ₂ O ₄ , V-Mo-O |
| | Нанесение а) из жидкой фазы (пропитка) | Ni/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/SiO ₂ , Pd/C, Ag/Al ₂ O ₃ CuO/Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ -K ₂ S ₂ O ₇ /SiO ₂ , CoO-MoO/ Al ₂ O ₃ Pt-Sn/Al ₂ O ₃ , Pt-Sn/ZnAl ₂ O ₄ |
| | б) из газовой фазы | Ni/Al ₂ O ₃ V ₂ O ₅ /TiO ₂ , SnO ₂ /Al ₂ O ₃ |
| 4. Специальные методы приготовления | 4.1. Выщелачивание 4.2. Плавнение 4.3. Пиролиз с последующей активацией 4.4. Каталитическое разложение углеводородов | Ni (Co) – Ренся Fe-K ₂ O-Al ₂ O ₃ , Pt-Ru – сетка Активные угли, Сибуниты Углерод-минеральные носители. Волокнистый (нитевидный) углерод |

Практика приготовления и изучения различных каталитических систем показывает, что иногда катализаторы независимо от их химического состава удобно разделить по степени дисперсности активного компонента. По этой причине в отдельную группу относят массивные, которые в свою очередь могут быть разделены дополнительно на пористые массивные, плавленные и скелетные катализаторы, а в другую – нанесенные катализаторы. В последнем случае активный компонент определенным образом распределен на другом пористом химическом веществе, называемым носителем, содержа-

ние которого в катализаторе, как правило, превышает содержание активного компонента. Нетрудно заметить, что массивными могут быть катализаторы всех классов химических соединений, находящихся в твердом состоянии. То же самое можно сказать и о нанесенных катализаторах. Является ли очевидным, что приготовление массивных и нанесенных катализаторов должно проводиться по своим собственным правилам и законам? Оказывается, что, за исключением плавных и скелетных катализаторов, многие массивные и нанесенные системы иногда удается приготовить в рамках одного метода, например метода соосаждения или механического смешения. В тоже время синтез нанесенных каталитических систем с использованием методов нанесения имеет существенные отличия от указанных выше методов.

Таким образом, наши рассуждения неумолимо приводят нас к необходимости разделить катализаторы по методам приготовления и попытаться здесь оценить возможность создания общей базы для теории приготовления.

Среди всех известных методов приготовления в настоящее время наибольшее распространение получили так называемые традиционные методы: осаждения и соосаждения, нанесения, механического смешения, термического разложения. Меньшее применение, хотя этими методами готовится ряд очень важных промышленных катализаторов, находят специальные методы: плавление, выщелачивание, пиролиз и др. В последние годы все больший интерес вызывают и ряд новых методов: радиационный, плазменный, электрохимический и т.п. Однако они еще не нашли широкого практического применения и в некоторых случаях представляют пока что только научный интерес.

Из таблицы 1 нетрудно заметить, что в рамках одного метода приготовления, например, осаждения, можно приготовить катализаторы различного химического состава, массивные и нанесенные композиции. То же самое можно сказать и о методах нанесения и механического смешения. Напротив, один и тот же катализатор, например, металлический никель, нанесенный на оксид алюминия, может быть получен всеми известными методами. Однако, как будет показано в соответствующих разделах данного курса, свойства данного катализатора в зависимости от метода приготовления будут существенно различаться.

Таким образом, мы подошли к пониманию того, что удобнее всего катализаторы разделить по методам приготовления и в рамках определенного метода попытаться найти общие закономерности формирования веществ различных химических классов. При этом в обязательной мере необходимо учитывать химическую специфику синтеза-

руемых катализаторов. На этом подходе и построена современная формулировка научных основ приготовления катализаторов, принятая в отечественной литературе.

2.5. Цели и задачи научных основ приготовления и технологии катализаторов

За последние три десятилетия в мировой литературе опубликовано громадное количество работ, посвященных вопросам приготовления различных катализаторов. Проблема состоит в том, как из этого поистине необъятного материала выделить работы, относящиеся к научным основам приготовления? В этой связи все публикации можно условно разделить на три группы.

В первую группу можно отнести работы, которые содержат эмпирически установленные зависимости между каким-либо свойством объекта исследования (фазовым составом, величиной удельной поверхности, пористости и т.д.) и некоторыми варьируемыми параметрами приготовления, например, рН и температура осаждения, суммарное содержание примесей и др. При этом часто априори принимается, что между ними существует функциональная (причинная) связь. Если такой связи в действительности нет, либо она косвенная, то для одной и той же системы можно получить большое количество «зависимостей» от выбранного параметра, и все они будут разными.

Ко второй группе относятся работы, посвященные исследованию важных для катализа свойств твердого тела. Мощный арсенал современных физических и физико-химических методов позволяет получать об объекте исследования такую информацию, о которой несколько лет назад можно было только мечтать. Однако, как бы глубоки не были эти исследования, важны принципы, положенные в основу выбора объектов, а они часто имеют конъюнктурный характер. Обычно это конкретный катализатор для конкретного процесса.

Работы, принадлежащие к этим группам, могут содержать надежно установленные полезные факты, но они не в состоянии ответить на вопрос: какими должны быть условия приготовления, чтобы получить реальный катализатор, свойства которого оптимизированы *по заранее сформулированным к ним требованиям*. Оба указанных типа работ страдают тем недостатком, что в соответствии с ними даже усовершенствование одного и того же катализатора требует проведения нового полного цикла исследований практически с «нуля».

В настоящее время сформировалось мнение, что к области научных основ приготовления следует относить работы *третьей группы*, направленные на установление

общих физико-химических закономерностей формирования катализаторов определенного класса химических веществ.

Таким образом, с учетом обоснованной выше необходимости классифицировать катализаторы по методам приготовления, можно теперь дать современную формулировку научных основ приготовления катализаторов.

Научные основы приготовления катализаторов – установление общих физико-химических закономерностей, действующих на каждом из этапов выбранного метода получения отдельных классов однотипных по своей природе промежуточных и синтезируемых из них целевых продуктов.

При этом в отечественной литературе из общей проблемы приготовления катализаторов в отдельную подпроблему выделены научные основы технологии катализаторов.

Научные основы технологии катализаторов – разработка на основании выводов первого раздела конструкций аппаратов и узлов, их сочетаний, принципов реализации всей совокупности стадий приготовления и соответствующего инженерно-технологического оформления.

2.6. Связь курса с другими дисциплинами

Поскольку значительную долю всех твердых катализаторов составляют неорганические вещества, то, несомненно, научные основы приготовления катализаторов базируются на достижениях неорганической химии. Не вызывает также сомнения, что при приготовлении катализаторов используются законы общей и физической химии. Применение металлоорганических веществ при синтезе некоторых катализаторов заставляют нас не забывать и основные законы органической химии. Однако в задачу этих дисциплин не входят проблемы формирования дисперсного состояния и пористой структуры вещества в процессе его синтеза. Данные явления в той или степени рассматриваются в коллоидной химии, которая является наукой о поверхностных явлениях и дисперсных системах. По классификации коллоидной химии по типу «дисперсионная среда – дисперсная фаза» сами катализаторы и адсорбенты относятся к классу Т/Г и Т/Ж: твердая дисперсионная среда (пористое тело) / газообразная или жидкая дисперсная фаза (адсорбаты или реагирующие газы). В еще большей степени понятия и законы коллоидной химии применимы к различным стадиям приготовления катализаторов. На протяжении всего курса мы будем очень часто сталкиваться с такими терминами как золь, гель, коагуляция, коалесценция, пептизация, конденсация, синерезис, изоэлектри-

ческая точка и др. Очень показательной в этом плане является цитата из учебника по коллоидной химии Ю.Г. Фролова: «Один из путей получения пористых неорганических тел (катализаторов) заключается в синтезе *гидрозоля* (например, метод *поликонденсации* кремневой кислоты), который затем подвергается *коагуляции* для получения *геля*».

Хотя коллоидная химия очень подробно рассматривает процессы образования новой фазы, связанные с образованием зародышей этой фазы и их ростом, целый ряд химических превращений, имеющих место в процессе синтеза катализаторов: разложение веществ, полиморфные превращения, восстановление, твердофазные реакции; протекающих также на границе раздела фаз и называемых топохимическими реакциями, выпадают из поля зрения коллоидной химии. Проблемы, связанные с рассмотрением механизмов данных реакций, относятся к курсу «Химия твердого тела».

Как отмечалось выше, развитие научных основ приготовления невозможно без применения современных физико-химических методов исследования твердых тел, что определяет важность знания принципов и возможностей этих методов.

Таким образом, можно заключить, что *научные основы приготовления катализаторов* это новая, самостоятельная наука, возникшая на стыке целого ряда химических и физико-химических наук, предметом и целью, которой является одновременное рассмотрение процессов формирования как химического и фазового состава, так и текстурных характеристик твердых неорганических веществ.

3. Основные характеристики катализаторов и их зависимость от условий приготовления

Прежде чем подойти к детальному рассмотрению физико-химических основ различных методов приготовления катализаторов необходимо более подробно познакомиться с требованиями, предъявляемыми к промышленным катализаторам, и рассмотреть в какой мере основные свойства катализаторов зависят от метода и условий приготовления.

Рентабельность использования катализаторов в промышленности зависит от целого ряда его свойств. Катализатор должен обладать:

1. Высокой каталитической активностью и селективностью.
2. Достаточно развитой удельной поверхностью.
3. Оптимальной пористой структурой, обеспечивающей максимальное использование внутренней поверхности катализатора.
4. Достаточной механической прочностью.
5. Высокой термической стабильностью, в значительной степени, определяющей срок службы катализатора.
6. Устойчивостью к каталитическим ядам и другим воздействиям, вызывающим дезактивацию.
7. Оптимальными гидродинамическими характеристиками.

Следует заметить, что крайне трудно создать идеальный катализатор, который бы соответствовал всем перечисленным требованиям. Это обусловлено не только большими трудностями достижения лучших показателей каждого из перечисленных выше свойств, но и тем, что существуют определенные противоречия между предъявляемыми к катализатору требованиями. Далее при рассмотрении каждого из перечисленных свойств, мы постараемся отметить эти противоречия.

3.1. Удельная каталитическая активность однофазных и многофазных катализаторов

Из положения Г.К. Борескова о приблизительном постоянстве УКА катализатора одинакового химического и фазового состава следует, что она в первом приближении не должна зависеть от способа приготовления. В этой связи выбранный метод и условия приготовления катализатора должны в максимальной степени способствовать получению необходимого химического и фазового состава активного компонента.

Однако рядом исследователей были найдены отдельные отклонения от правила приблизительного постоянства УКА. Более подробно этот вопрос рассматривается в курсе «Катализ». Здесь мы остановимся только на примерах, связанных с условиями приготовления. Так, при исследовании свойств металлических катализаторов, было обнаружено для некоторых реакций, названных *«структурно-чувствительными»*, зависимость УКА от размера частиц нанесенного металла, а, следовательно, и от условий получения таких частиц. К числу таких реакций относятся реакции с разрывом С – С связи, например, гидрогенолиз и скелетная изомеризация. Однако для большинства реакций: гидрирование, дегидрирование, окисление; положение о постоянстве УКА подтверждено многочисленными исследованиями. Такие реакции были названы *«структурно-нечувствительными»*.

Существенные отклонения от правила были обнаружены и в экспериментах с монокристаллами. Рядом исследователей было установлено, что удельная активность зависит от природы кристаллографических граней, находящихся на поверхности. Но применить эти результаты для промышленного катализатора представляется крайне проблематичным, так как трудно добиться такого состояния, чтобы какая-либо одна грань, например, более активная, выходила на поверхность всех кристаллов, из которых состоит катализатор. Всегда в твердом теле существует некоторое равновесное распределение по всем граням, выходящим на поверхность. Зависимость активности от структуры может быть существенна только для низкотемпературных реакций. При повышении температуры для многих реакций наблюдается реконструкция граней под воздействием реакционной среды. Иначе говоря, катализатор как бы подстраивается под условия реакции, становясь более термодинамически устойчивым.

Были многочисленные попытки доказать, что удельная каталитическая активность зависит от наличия дефектов и структурных нарушений на поверхности катализатора. Наличие таких дефектов напрямую может быть связано с условиями приготовления. Действительно, существует много примеров, подтверждающих это тезис. Так, для ряда оксидов при их постоянстве брутто химического состава наблюдаются существенные различия в УКА в реакциях окисления при наличии в них протяженных дефектов. В тоже время с помощью комплекса физических методов исследования было установлено, что в области локализации этих дефектов имеют место определенные отличия в химическом составе активных центров, по сравнению с активными центрами

на регулярной поверхности. Более того, многие дефекты, сформированные на стадии приготовления, отжигаются в ходе каталитической реакции.

Иллюстрацией к еще одному отклонению от постоянства УКА при постоянстве химического состава может служить пример с оксидом алюминия. Известно, что фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает высокой каталитической активностью в реакциях дегидратации спиртов, тогда как модификация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически не проявляет активности в данных реакциях. Связано это с тем, что на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в отличие от $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, присутствуют адсорбированные гидроксильные группы, выступающие в качестве брэнстедовского кислотного центра, ответственного за протекание реакций дегидратации спиртов. Таким образом, можно сделать вывод, что важно сходство не брутто-состава, а именно поверхностного химического состава.

Следующее отклонение от постоянства УКА связано с диспергацией частиц металла на поверхности различных носителей. При исследовании каталитической активности частиц платины в реакции окисления водорода было обнаружено, что для платины, нанесенной на силикагель, УКА не зависит от размера частиц металла, в то время как для платины, нанесенной на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, активность резко уменьшается, начиная с частиц размером 3-4 нм. Эти изменения могут быть связаны с взаимодействием платины с носителем, которые усиливаются с уменьшением размера частиц платины и зависят от природы используемого носителя. Следствием такого взаимодействия должно быть изменение химического состава активных частиц по сравнению с чистым металлом, что и приводит к изменению каталитической активности.

В отличие от однокомпонентных катализаторов сложнее обстоит дело при приготовлении многокомпонентных систем, особенно когда активный компонент катализатора является продуктом взаимодействия составляющих катализатор компонентов. Из множества различных примеров на рисунке 1 приведена зависимость УКА от фазового состава Fe-Mo-оксидных катализаторов в реакции образования формальдегида из метанола. Можно заметить, что смешанные твердофазные оксиды $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ на несколько порядков активнее, чем простые оксиды MoO_3 и Fe_2O_3 . Естественно, что условия приготовления должны обеспечивать полноту реакции образования активных фаз молибдатов железа.

Таким образом, общий вывод при синтезе многокомпонентных катализаторов заключается в том, что *глубина взаимодействия и фазовый состав* получаемого активно-

го компонента в значительной степени определяется выбранным методом и условиями приготовления.

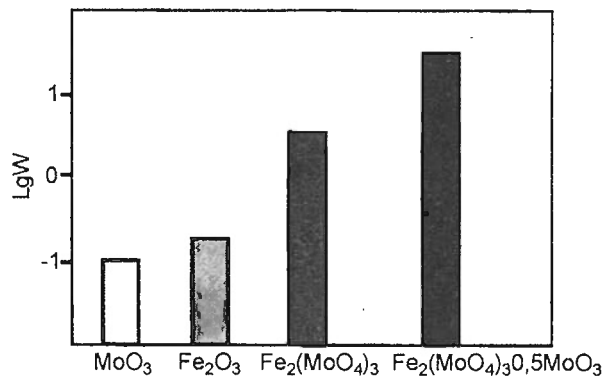


Рисунок 1. УКА отдельных фаз оксидных железо-молибденовых катализаторов в реакции образования формальдегида из метилового спирта при 350 °С.

3.2. Селективность

Селективность (избирательность) катализаторов в отношении определенного направления превращения равна скорости накопления соответствующего продукта, деленной на суммарную скорость превращения реагирующего вещества по всем направлениям. Селективность более чувствительна к условиям приготовления, поскольку она определяется не только химическим и фазовым составом активного компонента, но и пористой структурой катализатора. Как зависит селективность от пористой структуры, будет рассмотрено в разделе 3.3., а здесь остановимся на некоторых примерах зависимости селективности от фазового состава активного компонента. Эта проблема актуальна в основном для многокомпонентных катализаторов. Здесь селективность может зависеть от степени взаимодействия компонентов, которая, как уже отмечалось выше, определяется условиями приготовления.

На рис. 2 приведены зависимости активности и селективности от состава Ni-Mo катализатора в реакции окислительного дегидрирования н-бутана. Видно, что наибольшей избирательностью по целевым продуктам дегидрирования обладает катализатор при атомном отношении Ni/Mo = 1, что связано с образованием фазы NiMoO₄. Появление свободных фаз оксидов никеля и молибдена снижает избирательность процесса. Измерение каталитических свойств индивидуальных оксидов NiO и MoO показало, что они обладают очень низкой избирательностью по сравнению с фазой молибдата никеля. Характерно, что даже при оптимальном соотношении компонентов в катализаторе, избирательность процесса может существенно изменяться при изменении условий приготовления этих катализаторов в рамках даже одного метода. Так, при получе-

нии данного катализатора методом соосаждения наилучших результатов удалось достигнуть, применив метод непрерывного осаждения по сравнению с периодическим методом. В соответствующем разделе курса будет дано объяснение данному явлению.

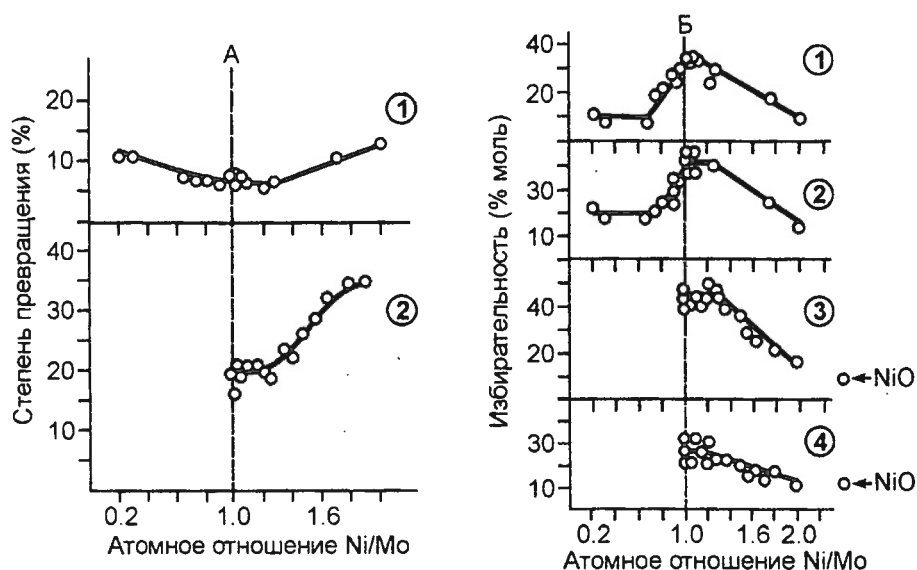


Рисунок 2. Зависимость степени превращения (А) и избирательности (Б) по бутадиеву (1,3) и бутенам (2,4) от химического состава NiO-MoO₃ образцов в реакции окислительного дегидрирования н-бутана при 500 °С (1,2) и 600 °С (3,4).

Другим очень интересным примером является зависимость селективности бинарных сплавов активных металлов VIII-группы от содержания второго неактивного металла в реакциях превращения углеводородов, протекающих по различным маршрутам. Наблюдаемое явление связано с действием геометрического фактора. Существенного увеличения селективности в целевой реакции следует ожидать в том случае, если для ее протекания требуется активный центр с меньшим, а для побочной реакции – большим числом соседних активных атомов. По этой причине при разбавлении активного металла неактивным, скорость побочной реакции будет уменьшаться значительно быстрее, чем целевой. Примером таких процессов является дегидрирование парафиновых (линейных и циклических) углеводородов на Ni-Cu, Pt-Sn и других сплавах. Здесь для реакции дегидрирования парафина требуется один атом Ni или Pt, тогда как побочные реакции гидрогенолиза и крекинга требуют несколько рядом расположенных активных атомов. Многочисленными экспериментами было показано, что состав активного сплава зависит не только от исходного соотношения компонентов, но и условий приготовления катализатора.

3.3. Текстурные характеристики катализаторов

Удельная поверхность и пористая структура твердых катализаторов это те характеристики, которые напрямую определяются условиями и методом приготовления. Все пористые тела по своему строению могут быть разделены на два класса: *корпускулярные и губчатые*.

Корпускулярные тела состоят из непористых первичных частиц (корпускул) различной формы, большей частью беспорядочно упакованных. Жесткость системы обусловлена силами сцепления между частицами.

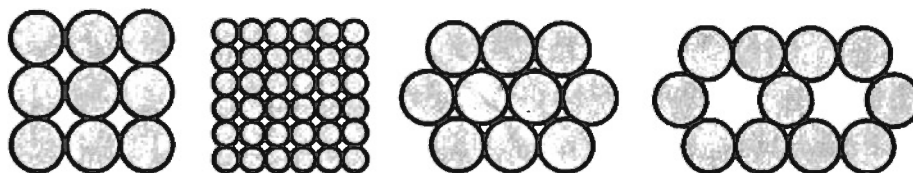


Рисунок 3. Схематическое изображение пористой структуры твердых тел корпускулярной (глобулярной) модели.

В *губчатых телах* нет возможности выделить отдельные частицы. Поры в них образованы каналами, полостями или пустотами в сплошном твердом теле. Большая часть этих структур имеет ячеистое строение, в котором пустоты – ячейки соединяются друг с другом более узкими проходами (бутылкообразные поры). Каждая пора в такой структуре имеет одно или несколько горл, ведущих в соседние поры.

Различия в строении пористых тел обусловлены различным механизмом их образования. *Корпускулярные тела* формируются за счет определенной ориентации в пространстве и определенной степени взаимодействия исходных частиц-корпускул между собой. Поры в таких структурах образованы промежутками между частицами; их размеры и форма зависят от размеров и формы частиц, плотности их упаковки и способа ориентации в пространстве. Форма аморфных частиц обычно сферическая и такие структуры называют глобулярными (рис. 3), кристаллические частицы могут быть самой различной формы.

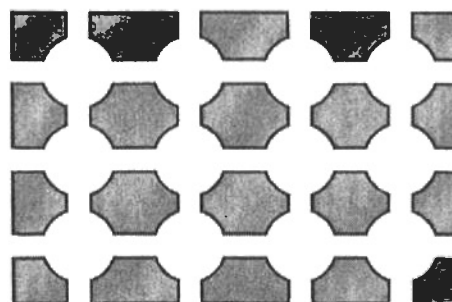


Рисунок 4. Схематическое изображение пористых тел губчатой структуры (в разрезе).

Губчатые тела образуются при химическом воздействии реагентов на грубопористое или непористое твердое тело. В результате удаления части вещества в нем образуются поры. Так, при активировании угля в среде водяного пара или CO_2 при температуре несколько ниже 1300 К часть углерода выгорает и образуется разветвленная система пор. Аналогично, никель Ренея получают выщелачиванием алюминия из никель-алюминиевого сплава.

Иногда в отдельную группу выделяют *пористые кристаллы*, к числу которых принадлежат *цеолиты*, обладающие молекулярно-ситовым действием. Принцип их построения близок к корпускулярным телам, отличие состоит в том что «строительным материалом» здесь служат чередующиеся тетраэдры $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$, соединенные прочной ковалентной связью. Избыточный отрицательный заряд каркаса компенсируется зарядом катионов щелочных и щелочноземельных металлов, располагающихся в полостях структуры. В зависимости от кристаллической структуры окна этих полостей имеют размеры 0,4-1,1 нм, соизмеримые с размерами молекул. Поэтому цеолиты иногда называют «молекулярные сита», так как в полости цеолитов могут проникать только те вещества, молекулы которых имеют размер меньше диаметра окна полости.

Следует отметить, что деление пористых тел на корпускулярные и губчатые не отрицает возможность получения катализаторов, содержащих элементы той и другой структуры. Напротив, очень часто катализаторы образуют *смешанный тип* пористой структуры. В этом случае губчатые тонкие поры могут пронизывать отдельные частицы, а промежутки между этими частицами образуют систему пор корпускулярной структуры. Однако в том случае, когда доля губчатой составляющей не велика, а это относится к большинству промышленных катализаторов, пористую структуру можно и удобно описывать в рамках корпускулярной модели, поэтому в данном курсе наибольшее внимание будет уделяться методам приготовления именно этих систем. Широко распространенные катализаторы и носители, такие как силикагель, алюмосиликатный катализатор, аморфный гидроксид алюминия и другие пористые тела, состоящие из аморфных частиц, имеют типично глобулярное строение. Очень часто первичные частицы образуют более крупные вторичные агрегаты.

Однако значительная часть катализаторов состоит из корпускул, представляющих собой отдельные кристаллы, форма которых отличается от сферической. Такие кристаллы могут быть в виде иголок, пластин, дендритов и пр. Более детально вопросы моделирования пористых тел с корпускулами сложной формы рассмотрены в курсе

«Адсорбция и пористая структура». Здесь же мы для введения понятия об основных текстурных характеристиках: внутренняя поверхность, объем и размер пор; и их зависимости от условий приготовления в первом приближении рассмотрим структуру катализатора с помощью простой глобулярной модели. Ее применение позволяет нам наметить пути целенаправленного приготовления катализаторов и носителей с оптимальными геометрическими характеристиками.

Вначале дадим определение **внутренней поверхности пористого тела**. В рамках корпускулярной модели она может быть определена как сумма внешней поверхности корпускул, из которых состоит это тело, за вычетом площади мест контакта корпускул между собой:

$$S_{\text{внут.}} = \Sigma S_{\text{внеш.}} - \Sigma S_{\text{контакта}} = NS_{\text{ч}} - n S_{\text{к}}, \quad (2)$$

где: N – число частиц, $S_{\text{ч}}$ – поверхность частицы,
 n – число контактов, $S_{\text{к}}$ – площадь единичного контакта.

При расчетах удобнее пользоваться величиной удельной поверхности катализатора, которая определяется как отношение его общей внутренней поверхности к объему или массе пористого тела.

$$S_{\text{уд}} = NS_{\text{ч}}/NV_{\text{ч}} = S_{\text{ч}}/V_{\text{ч}}, \quad (\text{м}^2/\text{м}^3) \quad (3)$$

$$S_{\text{уд}} = NS_{\text{ч}}/Nm = S_{\text{ч}}/\rho V_{\text{ч}}, \quad (\text{м}^2/\text{г}) \quad (4)$$

Пористые тела с одинаковым размером первичных частиц называются *монодисперсными*, а с неодинаковыми по размеру – *полидисперсными*. Реальные системы, как правило, полидисперсные.

Если пренебречь размером площади контакта между частицами¹, то для монодисперсных частиц можно получить очень простые выражения определения величины удельной поверхности, которые обратно пропорциональны размеру первичной частицы или прямо пропорциональны дисперсности:

– для кубической частицы

$$S_{\text{уд}} = 6l^2/l^3 = 6/l \quad (\text{м}^2/\text{м}^3) \quad \text{или} \quad S_{\text{уд}} = 6/\rho l \quad (\text{м}^2/\text{г}) \quad (5)$$

– для сферической частицы

$$S_{\text{уд}} = 6\pi d^2/\pi d^3 = 6/d \quad \text{или} \quad S_{\text{уд}} = 6/\rho d \quad (6)$$

¹ Строго говоря, такое пренебрежение возможно только для сферических частиц большого размера. На практике надежную величину удельной поверхности получают из адсорбционных данных.

– для частиц произвольной формы

$$S_{y_0} = k_c/a = k_c D \quad \text{или} \quad S_{y_0} = k_c/\rho D \quad (7)$$

где: ρ – плотность частицы, l – размер ребра куба, d – диаметр сферы,
 a – размер частицы, k_c – коэффициент формы частиц,
 ρ – плотность вещества, $D = l/a$ – дисперсность

Отсюда следует, что *задача научных основ приготовления в плане управления величиной удельной поверхности* пористого катализатора сводится к раскрытию механизмов и закономерностей образования дисперсных частиц и с помощью варьирования условий и метода приготовления к целенаправленному регулированию размера частиц, составляющих катализатор.

Как было отмечено выше, другие текстурные характеристики: объем пор $V_{\text{пор}}$, размер (радиус) пор r , пористость ϵ ; зависят как от размера и формы частиц, так и плотности их упаковки и способа ориентации в пространстве. Так, при одинаковом размере частиц радиус, объем пор и пористость определяются плотностью упаковки (числом контактов) частиц: чем рыхлее упаковка (меньше число контактов), тем больше объем и радиус пор и пористость. Напротив, при постоянном числе контактов, чем меньше размер частиц, тем меньше размер пор, при этом пористость ϵ сохраняется постоянной.

Таким образом, *задача научных основ приготовления катализаторов* в части получения заданных характеристик пористой структуры помимо управления размером первичных частиц сводится к раскрытию закономерностей формирования их формы, плотности упаковки и ориентации в пространстве, а также к поиску путей управления этими процессами.

3.4. Оптимальная пористая структура

Исходя из уравнения $W = A_{y_0} X S \eta$, следовало бы ожидать, что увеличение удельной поверхности за счет уменьшения размера частиц должно увеличивать активность единицы объема катализатора. Однако это справедливо только для медленных реакций, протекающих в так называемой кинетической области, и для относительно крупных частиц. При уменьшении размера частиц до определенного размера на каталитическую активность начинает влиять внутренняя диффузия, которая осуществляется вначале по молекулярному закону, а далее переходит в область Кнудсена. Поэтому сначала рост активности с уменьшением размера частиц замедляется, а после приближения радиуса пор к длине свободного пробега молекулы и вовсе прекращается, т.е. степень исполь-

зования внутренней поверхности η становится меньше 1. Поэтому при приготовлении катализаторов необходимо не просто стремиться к увеличению удельной поверхности, но и необходимо обеспечить максимальную степень ее использования. Сочетание двух этих требований возможно только при получении катализатора с оптимальной пористой структурой.

Оптимальная пористая структура катализатора определяется его удельной каталитической активностью, кинетическими параметрами реакции и особенностями массопереноса реагирующих веществ.

Для реакций, протекающих с малой скоростью или при повышенных давлениях, когда скорость диффузионного переноса значительно выше скорости реакции ($W_{\text{диф.}} > W_{\text{реак.}}$), оптимальной является однородная тонкопористая структура с диаметром пор 1-10 нм.

Для быстрых реакций, когда $W_{\text{диф.}} < W_{\text{реак.}}$, требуются поры диаметром до 100 нм. Создание таких пор возможно либо путем резкого увеличения размера первичных частиц, что неизбежно приведет к падению общей активности, либо за счет создания очень рыхлой упаковки частиц, что также проблематично, поскольку, как будет показано ниже, это приведет к резкому уменьшению механической прочности катализатора. Решение данной проблемы возможно путем создания так называемой *бидисперсной структуры*. Один из вариантов конструирования такой структуры приведен на рисунке 5. Мелкие глобулы, образующие необходимую внутреннюю поверхность и тонкие поры, соединены между собой в более крупные глобулы. Крупные глобулы также специальным образом «склеены» между собой. Пустоты между этими глобулами образуют крупные транспортные поры диаметром 100 нм и более.

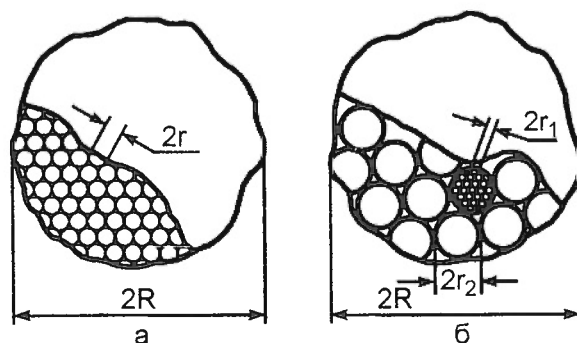


Рисунок 5. Схематическое изображение моно- (а) и бидисперсной (б) структур зерен катализаторов.

Би- и полидисперсные структуры могут быть сформированы и другими способами: например, путем упаковки первичных частиц, существенно различающихся по сво-

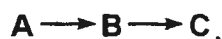
им размерам, или путем смешения корпускул приблизительно одинакового размера с *выгорающими добавками* определенного гранулометрического состава. В последнем случае, выжигая при нагревании в кислороде эти вещества, можно получить тонкопористое тело, пронизанное крупными транспортными порами. В качестве выгорающих добавок используют различные органические вещества: уголь, древесная мука, полимеры. Регулируя содержание и размер частиц добавки, можно регулировать объем и размер макропор.

Оптимальная пористая структура необходима и для получения катализатора, обладающего *высокой селективностью*. Выбор типа структуры здесь определяется схемой протекания побочных реакций и кинетическими описаниями каждой частной реакции. В случае параллельных реакций



диффузионное торможение может как снижать, так и повышать селективность. Так, например, если основная реакция, получения продукта В имеет первый порядок, а вредная побочная реакция - второй, то в области внутренней диффузии наряду с уменьшением общей скорости будет возрастать селективность.

При последовательных реакциях



когда полезный продукт является промежуточным, диффузионное торможение всегда снижает селективность. Переход к бидисперсным структурам и в этом случае приносит существенную пользу, так как позволяет при заданной активности повышать селективность.

Таким образом, можно заключить, что разработка экспериментальных и теоретических подходов синтеза катализаторов с оптимальной пористой структурой является одной из важнейших проблем научных основ приготовления катализаторов.

3.5. Основные механизмы изменения удельной поверхности

Рассмотрим возможности управления размером удельной поверхности катализаторов, обусловленные особенностями термодинамики высокодисперсных систем. Направление и движущая сила процессов формирования дисперсных систем определяется уравнением для химического потенциала дисперсной системы μ

$$\mu = \mu_v + 2\sigma V/r + d\mu_s \quad (8)$$

где: μ_v – потенциал объемной фазы,
 $\mu_s = 2\sigma V/r$ – вклад избыточной поверхностной энергии,
 σ – поверхностное натяжение,
 $d\mu_s$ – энтропийный фактор,
 V – молярный объем,
 r – радиус кривизны поверхности.

На рисунке 6 приведена схема основных элементарных процессов, приводящих к изменению поверхности. Это достаточно простая схема описывает практически все случаи изменения поверхности в процессе приготовления различных катализаторов.

Можно выделить две группы процессов, сопровождающихся соответственно ростом и снижением поверхности.

Рассмотрим вначале механизмы элементарных процессов, приводящих к росту поверхности. Первым является механизм роста поверхности при фазовых превращениях, когда снижение значений фазового потенциала $\Delta\mu_v$ компенсирует рост поверхностного потенциала $\Delta\mu_s$. Соответственно радиус критического зародыша новой фазы $r_{кр.}$ определяется из уравнения (5) при условии $\mu = const.$, и в случае простейших фазовых превращений равен

$$r_{кр.} = 2\sigma V/\Delta\mu_v \quad (9)$$

Примерами приготовления катализаторов, основанными на фазовых превращениях, являются кристаллизация из растворов, осаждение, переосаждение, термическое разложение гидроксидов и солей. Минимальный размер зародыша $r_{кр.}$ на этих стадиях определяет максимальную величину поверхности.

Другой тип процессов, приводящих к росту поверхности, относится к явлению образования *лиофильных* коллоидных систем, которые получают при самопроизвольном диспергировании одной из фаз. Это означает, что в данном случае энергия Гиббса не должна увеличиваться с ростом межфазной поверхности (при постоянном поверхностном натяжении) или с уменьшением размеров частиц. Такое возможно, только если поверхностная энергия будет скомпенсирована увеличением энтропии системы. По некоторым оценкам истинно лиофильные системы образуются при $b < 0,01$ мДж/м². Наиболее типичными представителями таких систем являются растворы коллоидных ПАВ и высокомолекулярных соединений.

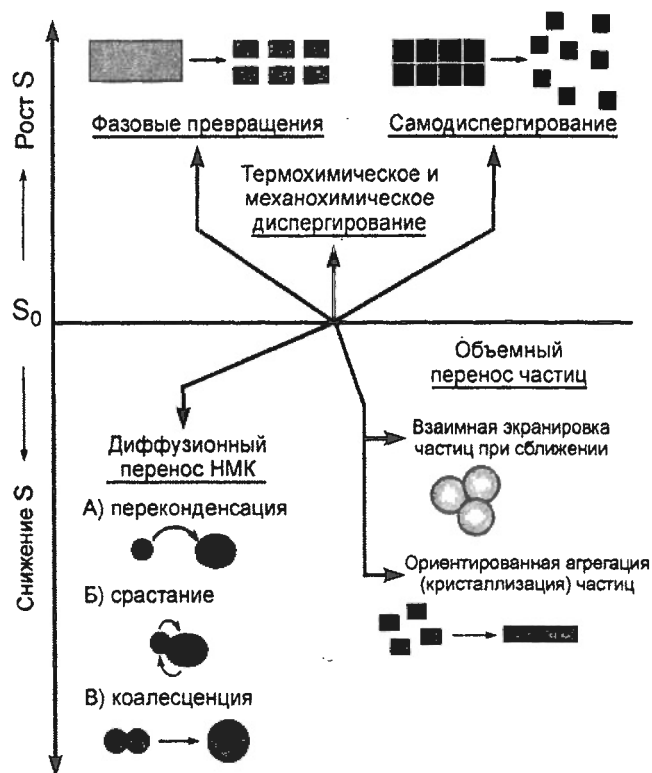


Рисунок 6. Схема основных механизмов изменения удельной поверхности при приготовлении катализаторов.

И, наконец, увеличение поверхности происходит при дополнительном подводе энергии к твердому телу, например, при термохимическом или механическом диспергировании.

Во всех остальных случаях в процессе приготовления катализаторов *самопроизвольно* поверхность может только *уменьшаться*. Это следует из особого состояния дисперсных частиц. Атомы или молекулы, находящиеся на поверхности, обладают значительно большей энергией, чем внутри твердого тела, так как их появление на поверхности происходит за счет разрыва определенных связей. Поэтому увеличение поверхности всегда сопровождается затратой работы на разрыв межмолекулярных связей. Отсюда следует, что обратный процесс должен происходить самопроизвольно, потому что сопровождается уменьшением поверхностной энергии Гиббса:

$$dG = \sigma dS. \quad (10)$$

Можно выделить две группы процессов, приводящих к снижению поверхности:

- 1) диффузионный перенос различных низкомолекулярных комплексов, молекул, ионов (НМК);
- 2) перенос объемных элементов – частиц.

К первой группе относятся процессы перекоагуляции частиц, их срастания, коа-

лесценции. Движущаяся сила этих процессов описывается важнейшими законами термодинамики дисперсных систем:

а) уравнением Кельвина-Освальда, связывающим равновесную растворимость с радиусом кривизны поверхности

$$C = C_0 \exp\left(\pm \frac{2\sigma V}{rRT}\right) \quad (11)$$

б) уравнением Лапласа, определяющим разницу гидростатических давлений на искривленной границе фаз

$$\Delta P = \pm \frac{2\sigma}{r} \quad (12)$$

Анализ уравнения Кельвина-Освальда позволяет нам понять причину переноса вещества от мелких частиц к крупным (так называемый «механизм созревания Освальда») и механизм зарастания частиц в местах контакта в следующих процессах: укрупнение золь, кристаллизация растворимых осадков, укрупнение нанесенных металлических частиц и др. Уравнение Лапласа описывает процесс коалесценции – слияния частиц в высокотемпературной области спекания дисперсных частиц.

Ко второй группе механизмов уменьшения поверхности относятся процессы сближения частиц при коагуляции и разных типах агрегации, в том числе при седиментации, механическом уплотнении. Следует отметить, что непосредственное снижение поверхности может быть пренебрежимо малым или отсутствовать (например, при коагуляции крупных сферических частиц, окруженных ионно-сольватной оболочкой), но в местах контакта образуются участки с высокой отрицательной кривизной, ограниченно доступные для молекул адсорбатов. Более явное снижение поверхности наблюдается при ориентированном срастании окристаллизованных частиц.

3.6. Механическая прочность

Механическая прочность является очень важной для практических целей характеристикой катализатора, определяемой главным образом способом приготовления. Она является производной его текстурных характеристик. Требования к механической прочности зависят от типа катализатора и условий эксплуатации. Катализаторы могут эксплуатироваться: 1) в стационарном слое; 2) в движущемся слое и 3) в псевдооживленном слое.

Для первого типа катализаторов важна прочность на *раздавливание*, так они должны выдерживать операции транспортировки, загрузки и давления слоя; для третье-

го – прочность на *истирание*. Для второго необходима прочность, как на истирание, так и на раздавливание.

Прежде чем ответить на вопросы: 1) от чего зависит механическая прочность пористого тела корпускулярной структуры? 2) зависит ли она от прочности первичных частиц и прочности связи между ними? – необходимо рассмотреть природу связей, которые могут возникать при контакте дисперсных частиц.

Потенциальная кривая взаимодействия двух дисперсных частиц в зависимости от расстояния между ними (рисунок 7) показывает суммарную потенциальную энергию ионно-электростатического отталкивания U_i и межмолекулярного притяжения U_m . На

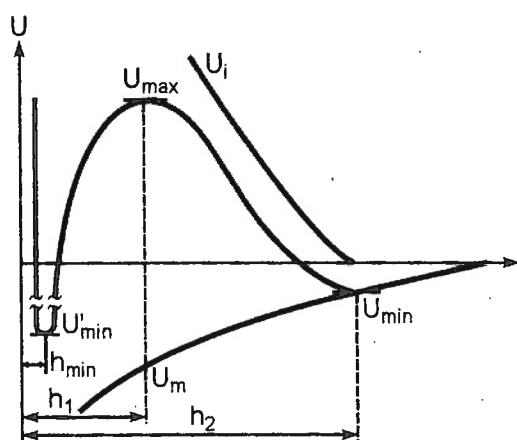


Рисунок 7. Потенциальная кривая взаимодействия двух дисперсных частиц.

результатирующей потенциальной кривой взаимодействия дисперсных частиц имеется два энергетических минимума, характеризующих фиксацию частиц, соответствующую прочному (ближнему) и слабому (дальному) коагуляционному сцеплению частиц. Ближнее сцепление приводит к образованию кристаллизационной структуры, которая в 10-100 раз прочнее структуры при дальнем сцеплении.

Твердые пористые тела в зависимости от характера взаимодействия частиц между собой могут быть образованы двумя принципиально различными путями.

1. Кристаллизационно-конденсационное структурообразование (U'_{min}) – образование пространственных структур при срастании множества мелких кристаллов либо развитие сетки химических связей. Оно возможно, если частицы обладают достаточной кинетической энергией, чтобы преодолеть энергетический барьер U_{max} и сблизиться на расстояние $h_{min}=10^{-6}-10^{-7}$ см, где и происходит их фиксация. Кристаллизационно-конденсационные структуры весьма прочны, но после механического воздействия разрушаются необратимо.

2. Коагуляционные структуры образуются без преодоления максимального энергетического барьера при расстоянии между частицами $h_2 > h_1$, когда возникает энергетическая яма U_{min} . Прочность коагуляционных структур значительно ниже, так как ван-дер-ваальсовы силы связывают между собой частицы через тонкие остаточные прослойки жидкой среды. Эти прослойки, с одной стороны, снижают прочность сцеп-

ления, с другой – определяют в коагуляционных структурах наличие эластичных, пластичных свойств. Устойчивость таких структур носит кинетический характер, они обладают ярко выраженной тиксотропией – способностью восстанавливать свою структуру во времени после ее механического разрушения.

Оба типа структур полезны на различных стадиях приготовления катализаторов: коагуляционное на стадии формования, а кристаллизационное – на конечной стадии получения прочного пористого тела.

С учетом отмеченных выше закономерностей, отражающих специфику структурообразования, академиком П.А. Ребиндером и Е.Д. Шукиным были сформулированы основные положения физико-химической механики, относящиеся к механической прочности тонкодисперсных пористых катализаторов и адсорбентов:

- прочность тонкодисперсного твердого тела определяется не столько прочностью частиц, образующих тело, сколько прочностью индивидуального контакта между ними и числом контактов;
- число контактов обусловлено размером частиц и способом их упаковки, что тесно связано с пористостью и распределением пор по размерам;
- крупные поры не только уменьшают число контактов в контактном сечении: они тают опасность как концентраторы напряжений (трещины) и поэтому особенно резко понижают прочность;
- пористые тела в зависимости от способа их получения характеризуются определенным распределением макро- и микроскопических внутренних напряжений, которые разрывают часть контактов на последующих стадиях обработки, а также снижают прочность в процессе эксплуатации.

Данная теория, предложенная её авторами около 40 лет назад, неоднократно критиковалась в литературе, в первую очередь, за достаточно искусственную модель регулярных упаковок монодисперсных сфер и базирующихся на этом расчетах основных параметров модели – числа контактов сфер в единице сечения и прочности единичного контакта. Однако в качественном отношении она сыграла большую роль, поскольку на ее основе сложились представления о путях получения прочных дисперсных пористых тел.

Общим направлением *в увеличении прочности* пористого тела является *увеличение дисперсности и плотности упаковки частиц* при минимальных остаточных напряжениях и упрочнение контактов между частицами посредством превращения мало прочных коагуляционных контактов в прочные фазовые – кристаллизационные – контакты.

В этой связи необходимо отметить, что создание бидисперсной пористой структуры, о которой говорилось выше, с сетью крупных транспортных пор неизбежно приводит к снижению прочности. Поэтому требуется принятие специальных мер при приготовлении крупнопористых катализаторов с приемлемой для промышленной эксплуатации прочностью.

3.7. Проблемы дезактивации катализаторов. Термическая стабильность катализаторов

К числу главных характеристик катализатора относится его *устойчивость к длительной работе*, которая зависит от большого числа факторов. Явление снижения каталитической активности и селективности катализатора в процессе его эксплуатации называется *дезактивацией*. Выяснение причин и последствий дезактивации, а также определение способов ее устранения или снижения, относится к отдельному направлению в области теории и практики гетерогенного катализа. По этой причине мы не будем здесь подробно останавливаться на этом вопросе, отметим только ряд основных положений теоретических и практических основ проблем дезактивации, которые помогут нам связать решение этой проблемы с помощью управления процессом приготовления катализаторов.

Все явления изменения каталитических свойств можно разделить на две большие группы, проанализировав уравнение (1):

- Изменение удельной активности и селективности, обусловленные изменениями химического и фазового состава в процессе эксплуатации катализатора.
- Изменение структуры (текстуры) катализатора, вызывающие изменения наблюдаемой активности из-за изменения величины работающей поверхности и ее доступности.

В свою очередь каждый из перечисленных классов делится на подгруппы, отражающие специфические особенности конкретного катализатора и процесса его эксплуатации. К числу причин, приводящих к изменению удельной каталитической активности, относятся изменения фазового состава активного компонента из-за полиморфных превращений, твердофазного взаимодействия компонентов катализатора, в том числе и взаимодействия активного компонента с носителем, изменения химического состава активного компонента за счет взаимодействия с каталитическими ядами. Уменьшение удельной поверхности может происходить вследствие спекания (неупорядоченный рост частиц) или в результате рекристаллизации активного компонента (ори-

ентированный рост кристаллитов), носителя или катализатора в целом за счет действия высоких температур и реакционной среды. Все эти причины, как правило, приводят к необратимой дезактивации. Важной причиной дезактивации может быть снижение работающей поверхности за счет ее блокировки кокосовыми отложениями, образующимися в процессе переработки углеводородного сырья. Эта причина обычно носит обратимый характер и, как правило, устраняется регенерацией катализатора при выдержке в окислительной среде.

Существуют различные приемы повышения термической стабильности катализатора и повышения таким образом его устойчивости к дезактивации.

- Введение термостабильных добавок, предохраняющих активный компонент от спекания. Этот способ используется в случае приготовления катализаторов синтеза аммиака путем добавления оксида алюминия к оксиду железа.
- Нанесение активного компонента на термостойкий носитель;
- Определение устойчивости фаз, входящих в состав катализатора и в соответствии с этим выбор оптимального режима термообработки и эксплуатации.
- Предварительная стабилизирующая термообработка катализатора. При этом такая термостабилизация не должна сводиться к простой «слепой» прокалке катализатора на 100-300 градусов выше рабочей температуры, как это очень часто делается на практике.

С точки зрения современных научных основ приготовления различают процессы *кристаллизации* (рекристаллизации) и *спекания*, протекающие при воздействии высоких температур на пористое твердое тело. Эти процессы реализуются по различным механизмам, имеют разные энергии активации и температурные области протекания.

Все перечисленные приемы и понятия связаны с приготовлением катализаторов различными методами и более подробно будут рассмотрены в соответствующих разделах курса. Здесь же следует дать определение такого важного термина как промотор или промотирующая добавка. В целом промоторами называют большую группу самых различных веществ, добавляемых в катализатор в небольших количествах с целью улучшения его свойств. Различают **текстурные и структурные промоторы**.

Текстурные промоторы – это инертные вещества, присутствующие в катализаторе в виде очень маленьких частичек и препятствующие спеканию микрокристаллов активной фазы катализатора. Текстурные промоторы должны обладать высокой дисперсностью, достаточной инертностью, иметь относительно высокую точку плавления. К

наиболее важным текстурным промоторам относятся следующие оксиды: SiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃, CeO₂, MgO₂, TiO₂.

Структурные промоторы меняют химический состав катализатора. Их действие можно обнаружить по изменению эффективной энергии активации или по изменению изотерм адсорбции.

3.8. Оптимальные гидродинамические характеристики катализаторов

Гидродинамические характеристики катализатора, определяемые размером и формой зерен, полностью зависят от условий приготовления.

Гидравлическое сопротивление может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta P = \frac{fHG^2(1-\varepsilon)^{3-n}}{r\Phi^{3-n}\varepsilon^3\gamma} \quad (13)$$

где: ΔP – гидравлическое сопротивление,
 f – коэффициент сопротивления, зависящий от критерия Рейнольдса (Re),
 ε – доля свободного объема,
 H – высота слоя,
 G – массовая скорость реакционной смеси,
 γ – удельная масса смеси,
 Φ – фактор формы частиц, наименьший для сферических частиц,
 r – приведенный радиус зерна,
 n – показатель режима движения газа.

Анализ уравнения (13) показывает, что гидравлическое сопротивление при одинаковом размере зерен, определяемом отношением объема к поверхности, очень сильно зависит от доли свободного объема между зёрнами в слое. В реакторы с неподвижным слоем катализатор загружают в виде таблеток с различным соотношением высоты и диаметра, цилиндрических гранул с длиной, обычно превышающей диаметр или в виде сферических зерен. Выбор формы и размера определяется компромиссом между стремлением снизить влияние внутридиффузионного торможения, падающего с уменьшением отношения объема к поверхности катализатора, и не превысить допустимую величину гидравлического сопротивления, возрастающего с уменьшением размера зерен и свободного объема между ними.

Оптимальный размер зерен отвечает протеканию каталитического процесса в переходной области (между кинетической и внутридиффузионной). Переход в кинетическую область путем уменьшения размера зерен невыгоден, так как приводит к росту гидравлического сопротивления. Невыгодно также и крупный размер зерен из-за перехода в об-

ласть внутренней диффузии, поскольку уменьшение удельного сопротивления компенсируется увеличением высоты слоя катализатора. Значительного эффекта можно достигнуть путем изменения формы зерен. Выбирая соответствующую форму зерен, можно увеличить долю свободного объема между зёрнами, что позволяет в несколько раз снизить гидравлическое сопротивление слоя без заметного уменьшения активности единицы объема слоя. В этом плане наиболее выгодной является кольцеобразная форма зерен.

Заключение к разделу 3

Приведенный выше материал позволяет заключить, что все основные характеристики катализаторов зависят от условий его приготовления. Причем существенно отметить, что эти характеристики, как правило, не являются независимыми. Необходимо предвидеть такую ситуацию, когда какой-либо параметр приготовления может влиять на несколько свойств, изменяя их зачастую в противоположных направлениях. По этой причине, разрабатывая основы приготовления катализаторов, обладающих комплексом заранее сформулированных к ним требований, необходимо обязательно учитывать совокупное изменение всех его характеристик в зависимости от условий и метода приготовления.

4. Основные этапы и методы приготовления катализаторов

4.1. Подходы к приготовлению дисперсных систем

Из коллоидной химии известно, что синтез всех высокодисперсных систем в принципе может быть осуществлен двумя основными способами: конденсацией или диспергированием.

Под **конденсацией** понимают образование гетерогенной дисперсной системы из гомогенной в результате ассоциации молекул, атомов или ионов в агрегаты. Методом конденсации дисперсные твердые тела могут быть получены как из жидкой, так и газовой фазы.

Диспергирование – дробление или измельчение макроскопических фаз до микроскопических размеров, достигаемых в некоторых случаях размеров коллоидных частиц. Диспергирование может осуществляться:

- путем механического воздействия на твердое тело,
- в результате фазовых превращений,
- за счет удаления части непористого материала путем химического или термического воздействия на него.

На применении этих двух подходов основаны все известные как традиционные, так и новые методы приготовления катализаторов, интенсивное развитие которых наблюдается в последние 10-15 лет. Здесь, в качестве отступления, представляется целесообразным высказать некоторые соображения о роли и месте современных, так называемых нанотехнологий в развитии научных основ приготовления. Термины с приставкой «нано»: «наночастицы», «наноматериалы», «нанокристаллиты», «наноструктуры», «нанотехнологии» и др., широко вошли в обиход материаловедов и химиков, поскольку в области частиц малых размеров были получены материалы, обладающие уникальными свойствами. Однако в последние годы эти термины часто стали применяться уже бессистемно, где следует и не следует, в погоне за конъюнктурой, а иногда и за модой, если это слово вообще применимо в науке. Не избежала этого вируса и наука о приготовлении катализаторов. Хотя, если посмотреть на эту проблему в историческом плане, то еще более полувека назад, когда исследователи научились определять удельную поверхность катализатора и размер частиц активного компонента, стало понятным, что для достижения максимальной наблюдаемой активности катализатора (не будем при

этом забывать о возможных диффузионных проблемах) надо стремиться получать как можно более мелкие частицы активного компонента. В этой связи в духе современной терминологии, если под приставкой «нано» понимается только размерный диапазон активных частиц, то катализаторы могли бы тоже подходить под определение наноматериалов или наночастиц. Действительно, для значительной части промышленных катализаторов размеры частиц активного компонента находятся в пределах от 1-5 нм (нанесенные металлические или оксидные системы) до 5-50 нм (массивные оксидные системы). Однако нам более импонирует более строгие определения перечисленных выше терминов, обобщенных в монографии Сергеева Г.Б.¹. Согласно этим представлениям, задачей исследований в области нанохимии является установление связи между размером частицы и ее реакционной способностью. Причем важно отметить, что такая связь должна быть специфическая или нерегулярная. Например, для наночастиц металлов принято различать два типа размерных эффектов. Один – это собственный, или внутренний, связанный со специфическими изменениями в поверхностных, объемных и химических свойствах частицы. Другой – внешний, являющийся размерно-зависимым ответом на внешнее действие сил, не связанных с внутренним эффектом. Исходя из этого, применительно к катализу понятия наночастицы или нанокристаллиты очевидно можно применять только в том случае, когда при переходе к размеру частиц или структур в нанометровом диапазоне наблюдается резкий скачок в удельной каталитической активности или изменение адсорбционных свойств. Задачей научных основ приготовления катализаторов в этом случае будет заключаться в поиске определенных условий получения таких наночастиц или структур. Аналогично, данные понятия можно применять непосредственно при приготовлении катализаторов, если при переходе к мелким частицам наблюдается резкое изменение их реакционной способности, например, при протекании твердофазных реакций взаимодействия между компонентами и т.п. Во всех остальных случаях необходимо пользоваться более устоявшимися понятиями такими, как дисперсные частицы. В тоже время, важно отметить, что многие современные технологии, именуемые в научной литературе «нанотехнологиями», в последние годы находят все большее и больше применение в синтезе катализаторов. В этой связи мы не будем, когда это необходимо, отказываться от терминологии с приставкой «нано».

¹ Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.

4.2. Традиционные методы приготовления катализаторов

Приготовление катализатора от начальной стадии подготовки исходных веществ до операции получения товарного продукта определенной формы и размера представляет собой **многостадийный процесс**.

При приготовлении катализаторов оперируют такими понятиями как *этапы*, *методы* (иногда *способы*) и *стадии* приготовления.

Процесс приготовления всех катализаторов можно условно разделить на три основных этапа:

Этап 1 – включает в себя выбор по определенным критериям исходного вещества, приготовление растворов и золь для метода осаждения или нанесения; измельчение солей, оксидов, гидроксидов для метода механического смешения и т.д.

Этап 2 – включает получение активного компонента различными методами, часть из которых уже была перечислена в таблице 1. Это важнейший этап при приготовлении катализаторов.

Этап 3 – состоит в переработке катализатора в товарный продукт и заключается в придании катализатору определенной формы, размера и механической прочности, для чего используются различные методы *формования*.

В рамках каждого этапа приготовление может осуществляться в одну или несколько последовательных *стадий*.

Следует особо подчеркнуть, что последовательность стадий синтеза катализатора не всегда совпадает с нумерацией этапов. Особенно это касается этапа придания катализатору товарной формы. Данная операция осуществляется на той стадии, где это выгодно по физико-химическому состоянию системы.

Несмотря на то, что процесс приготовления катализаторов является многостадийным его принято разделять на различные методы. Деление на методы приготовления основано по названию *ключевой стадии*, входящей в данный метод и в значительной степени определяющей основные показатели получаемого катализатора.

По мере углубления знаний о механизмах формирования каталитических систем происходило усовершенствование и усложнение методов приготовления. В результате сегодня в терминологию специалистов по приготовлению вошли такие понятия как «традиционные» и «новые» методы приготовления катализаторов. К традиционным методам приготовления обычно относят методы, нашедшие широкое применение, в том числе и промышленное, при синтезе катализаторов. В целом *традиционные методы*

получения катализаторов можно разделить на шесть основных групп.

1. *Методы осаждения* из растворов (или *соосаждения* для многокомпонентных систем) – включают стадии гелеобразования или получения осадков с последующими стадиями промывки, сушки и термообработки. Методы осаждения из растворов следует рассматривать как частный случай конденсационных методов получения дисперсных материалов в виде порошков и суспензий.

2. *Методы нанесения* – это методы, основанные на введении в пористый носитель и закреплении на его поверхности исходного вещества – *предшественника* активного компонента. Данные методы так же относятся к числу конденсационных методов. Нанесение может осуществляться как из газовой, так и жидкой среды. Однако последний подход нашел наибольшее практическое применение.

3. Методы, основанные на *механическом смешении* компонентов, применяются в качестве альтернативы методам соосаждения или нанесения из-за отсутствия или малого количества стоков и вредных выбросов. Основной стадией метода является диспергация и гомогенизация исходных компонентов с последующей сушкой и прокаливанием. Особенностью методов данной группы является наличие менее благоприятных условий для протекания твердофазных реакций по сравнению с методами соосаждения или прокаливания гетероатомных комплексных соединений.

4. Методы, базирующиеся на *термическом разложении* исходных веществ.

Стадия термообработки является важнейшей стадией практически во всех методах приготовления. Выделение этой стадии в отдельную группу методов приготовления целесообразно только в том случае, если имеются существенные отличия от аналогичной стадии в методах 1 – 3. Отличия могут состоять в том, что здесь главную роль играют либо особенности проведения самого метода, приводящие к получению веществ с новыми свойствами, либо особенности используемых исходных веществ. В качестве примера первого варианта можно привести метод импульсного разложения или термохимической активации гиббсита, приводящего к получению высокодисперсного аморфного продукта, обладающего высокой реакционной способностью. Вторым вариантом реализуется при разложении индивидуальных или сложных солей карбонатов, формиатов, оксалатов, цитратов и др., как правило, приводящее к получению высокодисперсных оксидов.

5. В отдельную группу относят *методы приготовления пористых тел губчатой структуры* путем химического воздействия реагентов на грубо пористое или не-

пористое твердое тело: выщелачивание сплавов, термолиз при получении активного углерода и т.д. Эти методы находят меньшее применение, хотя с помощью их готовят ряд очень важных промышленных катализаторов и адсорбентов.

6. *Методы осаждения из газовой среды*, основанные на термическом пиролизе органических и неорганических летучих веществ в отсутствии или присутствии окисляющих агентов. Так, пиролиз углеводородов используется для получения сажи, технического углерода, углеродных композитных носителей типа Сибунит. Парофазный гидролиз или окисление летучих хлоридов MeCl_4 – для получения дисперсных порошков SiO_2 , TiO_2 и др. Разложение карбониллов металлов, например, никеля, позволяет получать высокодисперсные металлические частицы с размером менее 4 нм.

Хотя приведенное разделение катализаторов по методам приготовления является достаточно удобным, поскольку оно позволяет детально рассматривать фундаментальные закономерности формирования катализаторов в рамках одного выбранного метода, следует отметить определенную условность этого деления. Связано это с тем, что получение конечного продукта – катализатора осуществляется через ряд последовательных стадий, протекающих по своим механизмам и закономерностям. Нетрудно заметить, что приведенное деление не учитывает формирование катализатора: важнейшую операцию, придающую ему вид уже товарной промышленной продукции. Кроме того, при разработке и создании промышленной технологии получения промышленных катализаторов очень часто применяется комбинация из различных методов приготовления. В этом случае иногда применяют термин *конструирование катализатора*.

4.3. Новые, нетрадиционные методы приготовления

Все известные нам из литературы новые методы по предложению автора данного пособия можно классифицировать, разбив их на две большие группы.

I – группа. Характерной чертой методов данной группы является использование операций и стадий из традиционных методов в новом сочетании или техническом исполнении. К числу таких методов можно отнести:

- ионное наложение через определенное число циклов хемосорбции разных ионов на поверхности носителей,
- пиролиз летучих соединений металлов на нагретых поверхностях,
- различные методы синтеза в гидротермальных условиях, например, приготовление нового вида пористых материалов – $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ керметов,

- разложение коллоидных частиц солей высших кислот в спирте на поверхностях носителей, и др.

Хорошая изученность этих отдельных стадий в традиционных методах в значительной степени облегчает понимание процессов, протекающих и при их новом использовании, хотя здесь могут открываться новые, ранее не реализованные возможности.

II – группа. Ко второй группе мы отнесли методы, которые, являясь относительно новыми в приготовлении катализаторов, в тоже время уже давно используются при приготовлении различных дисперсных материалов, находящих широкое применение при синтезе химических реагентов, керамики, стекол, пленок, порошков и тд. В основу всех этих методов заложен либо способ конденсации, либо способ диспергирования и поэтому эти методы в свою очередь условно можно разделить на две большие подгруппы: на химические (или физико-химические) и физические методы.

Химические и физико-химические методы:

- **Механохимический синтез (МХС)** – синтез веществ непосредственно в мельющих аппаратах высокой напряженности или при мягких температурах последующего прокаливания.

МХС можно рассматривать в качестве нового метода приготовления катализаторов в том случае, когда традиционными методами синтез:

- невозможен,
- требует очень высоких температур,
- идет по другим маршрутам.
- **Метод Pechini** – метод сложноэфирных полимерных предшественников разработан более 30 лет назад для приготовления керамических порошков и тонких пленок (*M. P. Pechini. U.S. Patent 3 330 697.1967*).
- Синтез в суб- и надкритической воде.
- Электрохимические методы:
 - осаждение металлов,
 - синтез в неравновесных условиях на переменном токе,
 - промышленной частоты,
 - электрохимические технологии с использованием,
 - ион селективных мембран.

Физические методы полноправно можно рассматривать, как новые методы приготовления катализаторов. К их числу относятся:

- Различные виды плазмы
- Ультразвуковые методы (сонохимия)
- СВЧ – облучение
- Облучение ускоренными электронами
- Электронно- и ионнолучевые методы
- Лазерное и катодное испарение с последующей конденсацией металлов
- Микродуговое оксидирование сплавов с получением активных оксидов.

Необходимо отметить, что некоторые из перечисленных выше методов не используются в чистом виде для получения катализаторов. Иногда они применяются в сочетании с традиционными подходами получения катализаторами и их роль может сводиться к дополнительной активации каталитического материала. Это относится в первую очередь к методу плазмохимической обработки или СВЧ облучения, как способов модифицирования свойств нанесенных металлических и оксидных катализаторов.

В последние годы все большей популярностью для приготовления нанодисперсных частиц металлов пользуются методы, основанные на катодном или лазерном испарении вещества, с последующей его конденсацией в виде порошков или нанесенных на инертную подложку. Подробное описание этих методов можно найти в специальных монографиях.

4.4. Формование катализаторов

Методы формования можно разделить на четыре основных вида:

1. Формование порошков и паст методом экструзии.

Порошкообразную массу перемешивают и применяют механическое воздействие для придания ей пластических свойств. Затем массу продавливают через фильеру определенного размера и формы, из которой выходят экструдаты в виде цилиндров (черенков), полых трубок, сот и т.д. Иногда свежесформованные черенки в специальных устройствах закатывают в гранулы сферической формы.

2. Жидкофазное или газофазное формование.

Жидкостное формование заключается в том, что неорганическую гелеобразную суспензию через фильеру с отверстиями вводят в виде капель в органическую жидкость. Неорганические капли в органической фазе образуют частицы сферической формы, которые опускаются далее в нижний слой специального раствора коагулятора для завершения процесса коагуляции и затвердевания сферических гранул.

Газофазное формование, иначе метод распылительной сушки, состоит в распылении суспензии в горячий реактор, что приводит к формированию сферических частиц очень маленького размера.

3. Формование порошков методом таблетирования.

Этот метод используется, если вещество не может быть сформовано другими методами. Предварительно размолотый до порошкообразного состояния материал в специальных машинах сдавливается до образования прочного тела в виде таблеток.

4. Формование порошков методом окатывания.

Данный способ состоит в том, что увлажненный порошкообразный материал при вращении в барабане или тарельчатом грануляторе окатывается в гранулы сферической формы.

4.5. Требования, предъявляемые к методам приготовления

Теперь, на основании изложенного выше материала, мы можем сформулировать основные требования, предъявляемые к методам приготовления:

1. Метод должен обеспечивать получение катализатора:
 - с заданным химическим и фазовым составом,
 - с необходимой величиной поверхности и оптимальной пористой структурой,
 - с высокой механической прочностью,
 - с высокой термостабильностью,
 - с заданной формой и размером зерен (гранул).
2. Метод должен давать воспроизводимые результаты.
3. Метод должен быть по возможности простым и не требовать сложного оборудования.
4. Метод должен быть безвредным для окружающей среды.

Здесь целесообразно сделать некоторые комментарии к пунктам 3 и 4. Требования простоты метода и технологии получения катализатора имеют в своей основе скорее коммерческие, чем научные корни. Очевидно, что при прочих равных условиях, чем проще метод, чем меньше он имеет технологических стадий, тем ниже цена катализатора. Однако удельный вес стоимости катализатора в общей стоимости продукции, получаемой в каталитическом процессе невелик, и, следовательно, стоимость катализатора не является решающим фактором. Цена получаемого катализатора очень важна для

производителей катализаторов в рамках рыночной экономики. Однако все технологические решения, направленные на снижение цены катализатора по сравнению с конкурентными аналогами, не должны отражаться на качестве катализатора. В этой связи следует подчеркнуть, что задача получения более дешевого катализатора не входит в круг проблем, решаемых научными основами приготовления. Здесь еще раз отметим, что наука о приготовлении катализаторов должна на физико-химическом уровне показывать потенциально возможные пути получения катализатора со строго заданными характеристиками, сравнивать достоинства и недостатки каждого метода опять же на физико-химическом уровне.

Подобные соображения можно высказать и о требовании экологической чистоты метода приготовления. Возможны два пути создания экологически чистой технологии. Первый путь состоит в разработке методов получения катализатора с наименьшим количеством так называемых «мокрых» стадий, использующих агрессивные реагенты в виде кислот и оснований и часто приводящих к образованию большого количества вредных выбросов и сточных вод. Другой путь может состоять в развитии методов утилизации этих вредных выбросов. Второй путь, естественно, удорожает технологию и стоимость получаемого катализатора. Однако, если при этом получается катализатор с более высокими эксплуатационными характеристиками, существенно повышающими эффективность каталитического процесса, то все понесенные затраты на стадии приготовления могут окупиться за счет снижения цены получаемого с его использованием продукта.

5. Подготовка и синтез исходных веществ

5.1. Требования к исходному сырью

В качестве исходного сырья применяются разнообразные химические вещества:

1. Соли, содержащие элементы каталитически активных веществ.
2. Золи.
3. Оксиды.
4. Силикаты и алюминаты щелочных и щелочноземельных металлов.
5. Природные минералы.

Выбор исходного сырья определяется:

- химическим составом будущего катализатора;
- физико-химическими закономерностями ключевой стадии приготовления катализатора;
- наличием примесей и легкостью их удаления;
- дефицитом и стоимостью исходного сырья.

Следует очень осторожно подходить к удешевлению исходного сырья. Например, использование более дешевых сернокислых солей не всегда оправдано, т.к. основные сульфаты достаточно трудно гидролизуются, вследствие чего получаемые из них продукты содержат повышенное количество основных солей. Кроме того, образующиеся отходы сернокислых солей часто не представляют большой ценности. По этой причине выгоднее в качестве исходных солей использовать нитраты, несмотря на их более высокую цену.

Требования к исходному сырью:

1. Исходное сырье должно быть постоянного химического и фазового состава.
2. Не должно содержать веществ, которые на стадиях приготовления давали бы выбросы в окружающую среду.
3. Исходное сырье должно соответствовать конкретным требованиям, которые следуют из выбранного метода приготовления, например, легкость гидролиза, определенный исходный размер частиц, определенная влажность, дефицитность вещества и его цена и др.
4. Исходное вещество не должно содержать вредные примеси, которые могут отравлять катализатор.

Допустимые содержания вредных примесей определяются в каждом случае индивидуально. Иногда, когда наличие даже небольшого количества примесей может резко снижать каталитическую активность, степень очистки должна быть очень высока, в других случаях применение особо чистых веществ бывает нецелесообразно, так как это резко увеличивает стоимость катализатора. Так, например, включение в состав оксида алюминия, используемого в реакциях кислотного характера, например, дегидратации спиртов, даже незначительных примесей натрия приводит к резкому снижению активности. В то же время требования к чистоте оксида алюминия, используемого в качестве катализатора для превращения сероводорода в серу в процессе Клауса, значительно более мягкие и очистка от примесей натрия здесь не требуется.

5.2. Растворы. Состояние ионов в растворах и его влияние на свойства катализаторов

Растворы используются при получении катализаторов методами осаждения и нанесения. Для приготовления растворов используют либо готовые кристаллические соли с последующим их растворением в каком-либо растворителе, либо растворы получают путем растворения соответствующих оксидов, гидроксидов, карбонатов и т.п. в кислотах или щелочах.

Из курса общей химии хорошо известно, что растворение представляет собой сложный физико-химический процесс, характеризующийся термодинамическими (тепловой эффект процесса, растворимость) и кинетическими (скорость растворения) параметрами. Процесс растворения состоит из двух последовательных актов:

- отрыв атомов, молекул от твердого вещества и переход в раствор – эндотермический процесс;
- взаимодействие растворенного вещества с растворителем – экзотермический процесс.

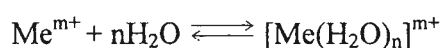
Суммарный тепловой эффект этого процесса может быть как больше, так и меньше нуля или равен нулю. Растворимость зависит от природы вещества, природы растворителя и температуры. В свою очередь скорость растворения зависит от интенсивности процессов массообмена в растворе (интенсивность перемешивания), температуры и дисперсности исходного сырья.

Наибольшее применение находят водные растворы солей. В этом случае более предпочтительно использование хорошо растворимых нитратов. Однако на стадиях термической обработки катализаторов могут образовываться вредные выбросы оксидов

азота. Поэтому при использовании данных солей необходимо предусматривать меры очистки получаемых продуктов от примесей нитратов. Хорошо растворимые в воде хлориды и сульфаты, разлагаются при достаточно высоких температурах. Требования к очистке получаемых катализаторов от примесей анионов этих солей еще более жесткие, т.к. они являются во многих процессах каталитическими ядами. Органические соли – формиаты, оксалаты, и др., обладая удовлетворительной растворимостью, очень легко разлагаются при прокаливании, но они достаточно дороги. Кроме того, органические остатки этих солей могут адсорбироваться на поверхности активного компонента и понижать каталитическую активность. Карбонаты – также легко разлагаются без образования вредных выбросов, не отравляют активные центры катализаторов, но обладают очень плохой растворимостью в воде.

При взаимодействии растворенной соли с водой могут протекать следующие процессы:

1. Гидратация с образованием моноядерных аква-комплексов



2. Гидролиз



3. Полимеризация продуктов гидролиза в комплексы с общей формулой



Величина n зависит от условий гидролиза и природы катиона металла и может изменяться в широких пределах.

Поскольку процесс полимеризации протекает во времени, то в зависимости от «возраста» раствора в нем могут присутствовать частицы различного состава.

Состав раствора зависит от:

1. Природы катиона и аниона соли;
2. Условий старения раствора – рН раствора, температуры, концентрации.

Глубина гидролиза и степень полимеризации растворенных веществ оказывают значительное влияние на свойства получаемых катализаторов методами осаждения и нанесения. Приведем несколько наиболее ярких примеров, подтверждающих это заключение.

В водном растворе солей алюминия в зависимости от условий возможно присутствие четырех видов комплексов: а) мономерных – $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ или $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; б) димерных – $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$; в) полиядерных гидроксокомплексов (ПГК)

$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ и $[Al_7O_2(OH)_{14}(H_2O)_{10}]^{3+}$. Фазовый состав образующихся при осаждении гидроксидов в основном определяется составом ПГК в растворе: комплекс Al_{13} ответственен за образование тригидроксидов алюминия – $Al(OH)_3$, в то время как из комплекса Al_7 образуется преимущественно моногидроксид $AlOOH$. В зависимости от условий получения растворов в них могут присутствовать различные количества того или иного ПГК, отсюда и фазовый состав осадков может так же существенно различаться. Как будет показано в разделе 6.2.2., полиморфная модификация оксида алюминия напрямую зависит от фазового состава исходного гидроксида алюминия. Поскольку содержание различных ПГК алюминия, помимо других факторов, зависит от времени старения раствора, то операция длительного хранения растворов не являются столь безобидной. По этой причине при приготовлении катализаторов на основе алюминия необходимо всегда четко знать с какими растворами необходимо работать: со свежеприготовленными или с теми, в которых процессы полимеризации завершены.

Вторым интересным примером является приведенная на рисунке 8 зависимость активности медьсодержащего цеолитного катализатора в реакции окисления CO от степени полимеризации катионов Cu^{2+} в исходном пропиточном растворе, определяемой величиной pH. Можно выделить две области pH растворов, приводящие к образованию катализаторов, существенно различающихся по каталитической активности:

а) при $pH < 4$ и $pH > 9.5$ – в растворах присутствуют мономерные ионы Cu^{2+} . Они входят в решетку цеолита, образуя малоактивную систему.

б) при $4 < pH < 9.5$ – растворы частично гидролизованы, они содержат полимерные ионы Cu^{2+} , которые не входят в

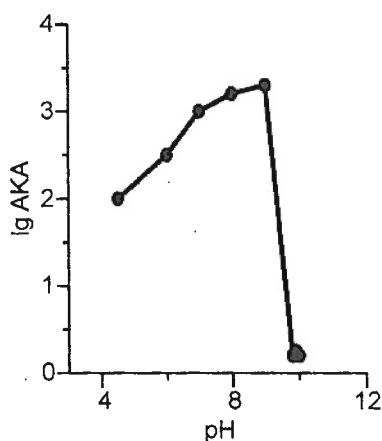


Рисунок 8. Зависимость атомной каталитической активности Cu/цеолит-Y катализатора в реакции окисления CO от pH пропиточного раствора.

решетку цеолита. Активность образцов, полученных с использованием таких растворов, на 3-4 порядка выше и близка к активности фазы CuO .

Помимо степени гидролиза и полимеризации при синтезе катализаторов методами нанесения важно также учитывать знак и величину заряда наносимых ионов в пропиточных растворах. От того, находятся ли

компоненты в анионной или катионной форме зависит их способность к адсорбции на

поверхности носителя, что в свою очередь существенно влияет на конечную дисперсность активного компонента.

Фазовый состав активного компонента нанесенных биметаллических катализаторов зависит также от способности наносимых соединений образовывать комплексные соединения в пропиточном растворе и от состава образующихся комплексов. Такая зависимость наиболее ярко проявляется при синтезе нанесенных Pt-Sn катализаторов из растворов хлоридных комплексов.

В соответствующих разделах курса, посвященных методам осаждения и нанесения, мы еще вернемся к данному вопросу. Будут приведены и другие примеры влияния состава ионов в исходных растворах на формирование свойств различных катализаторов, полученных различными методами.

В заключение данного раздела необходимо подчеркнуть два важных вывода для развития научных основ приготовления катализаторов с использованием растворов:

1. Состояние ионов в растворах может оказывать очень сильное влияние на конечные свойства катализаторов.

2. Изучение закономерностей формирования катализаторов, получаемых с использованием растворов, необходимо начинать с исследования состояния исходного вещества в растворе, определения возможного его влияния на конечные свойства катализатора и поиска путей сознательного регулирования процесса формирования катализатора путем регулирования состояния ионов в исходном растворе.

5.3. Золи, как исходные вещества для синтеза катализаторов

Золи получили широкое и разнообразное применение при приготовлении различных катализаторов, сорбентов и носителей. По определению коллоидной химии *золи* - это ультрамикроретерогенные свободнодисперсные системы с размерами частиц от 3 до 100 нм. Для придания системе устойчивости частицы часто стабилизируют введением ионов, сообщаящих им некоторый заряд. Форма частиц может быть разнообразна, чаще всего встречается сферическая, как у SiO_2 , но бывает и удлиненная, игольчатая, как у V_2O_5 .

Золи могут использоваться:

1. Как исходные вещества для приготовления катализаторов. В этом случае золи заранее готовят специальным образом, и они должны выдерживать достаточно долгое хранение.

2. Как промежуточные вещества, образующиеся в процессе приготовления различных катализаторов по золь – гель методу.
3. Как катализаторы для различных каталитических процессов.

5.3.1. Свойства и факторы, определяющие стабильность золь гидроксидов и оксидов

С использованием золь оксидов и гидроксидов готовят однокомпонентные и многокомпонентные катализаторы и носители на основе силикагеля, оксидов алюминия, титана, циркония, ванадия и др. С этой целью некоторые катализаторные компании поставляют на рынок соответствующие золи.

Два основных свойства золь – их дисперсность и устойчивость – оказывают существенное влияние на свойства, получаемого пористого материала. Так, при синтезе силикагеля из силиказоль, не содержащих значительных количеств ионов Na^+ , получен *принципиально важный экспериментальный результат*, показывающий, что *величина поверхности силикагелей напрямую определяется размером частиц золь*, т.е. размеры частиц золь и размеры первичных частиц (глобул) силикагеля практически совпадают.

В общем случае формирование элементов структуры ксерогелей происходит уже на стадии образования частиц исходного золь, и процессы, протекающие при превращении золь в гидро-, а затем в ксерогель, оказывают сравнительно малое влияние на размер получаемых частиц.

От размера частиц золь зависит и формирование катализаторов сложного состава. Так, в алюмокремниевых катализаторах температура образования кристаллической фазы муллита – сложного оксида состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, как видно из табл. 2, существенно понижается при уменьшении размера частиц золь SiO_2 .

Таблица 2. Влияние размера частиц силиказоль на температуру образования муллита.

| Размер частиц золь SiO_2 , нм | Температура образования муллита, °С |
|--|-------------------------------------|
| <6 | 900 |
| 12 | 1050 |
| 18 | 1100 |

При синтезе многокомпонентных катализаторов с использованием золь очень важна их устойчивость в смесях и взаимное влияние на эту устойчивость. Недостаточно устойчивый золь застудневает раньше окончания приливания к нему солей актив-

ных металлов, вследствие чего ухудшаются качества катализатора.

Влияние свойств золя на свойства конечного продукта обуславливает необходимость знать от каких факторов они зависят и как этими свойствами можно управлять. В целом золи являются термодинамически неустойчивыми системами. Рыхлые частицы золя постоянно агрегируют, образуя агрегаты размером 50-100 нм. Затем происходит дальнейшее укрупнение агрегатов и их коагуляция, что приводит к образованию геля. Поскольку теоретические и экспериментальные проблемы стабильности коллоидных растворов золь достаточно подробно рассмотрены в учебниках по коллоидной химии, здесь мы коротко остановимся только на основных факторах, в наибольшей степени проявляющихся при приготовлении катализаторов.

Устойчивость золя характеризуется временем его жизни. Время жизни золя (τ) зависит от:

1. химической и физической природы его частиц;
2. pH коллоидного раствора (определяется химией конкретного золя);
3. содержания солей электролита в дисперсионной среде;
4. концентрации частиц золя;
5. температуры раствора;
6. дисперсности частиц золя.

В зависимости от химической и физической природы вещества золя его устойчивость может изменяться кардинальным образом: так, например, золи серебра, если их не стабилизировать специальным образом, устойчивы около одного часа; золи оксида титана могут быть устойчивыми чуть более суток, а золи оксида кремния могут сохраняться не один год.

Влияние остальных факторов рассмотрим на примере силиказоля, наиболее подробно изученного в литературе. Схематическое изображение частицы золя SiO_2 приведено на рисунке 9.

В структуре частиц силиказоля выделяют две функциональные группы:

- 1) Si-OH – силанольные группы, находящиеся на поверхности частиц.
- 2) Si-O-Si – силоксановые группы внутри частицы золя.

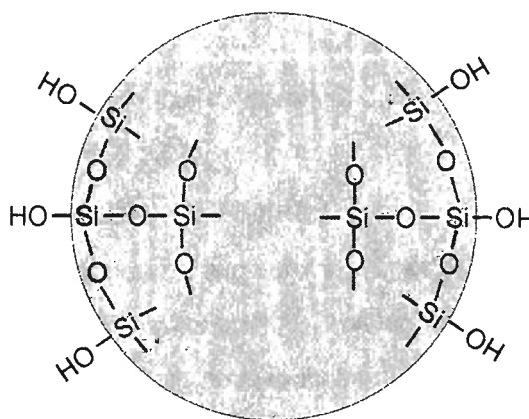


Рисунок 9. Схематическое изображение частиц золя SiO_2 .

Стабильность силиказоля, как видно из рисунка 10, сложным образом зависит от рН. Можно выделить несколько зон, существенно различающихся по стабильности золя SiO₂. При изменении рН от 0 до 4 время гелеобразования проходит через максимум при рН 2. Данное значение соответствует рН изоэлектрической точки силиказоля, при котором суммарный заряд на поверхности равен нулю и золь в этой точке стабилен. Однако незначительные отклонения величины рН от данного значения в меньшую или большую сторону приводит к резкому уменьшению времени гелеобразования, поэтому данную область называют *метастабильной*.

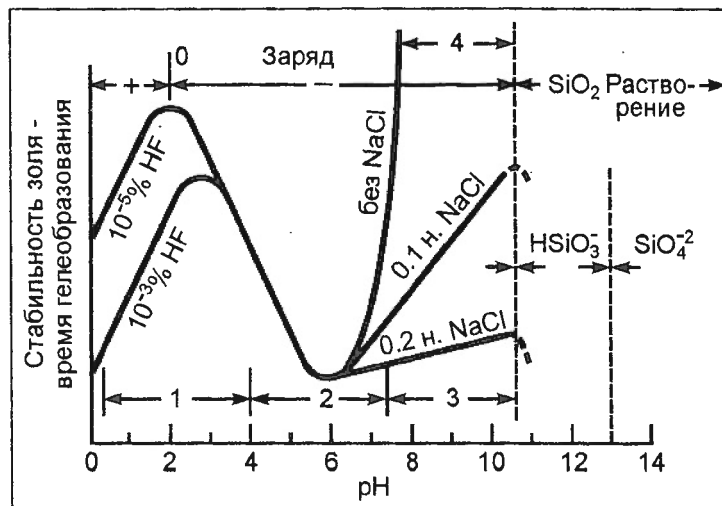
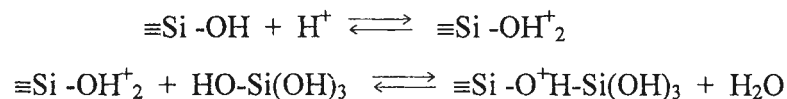


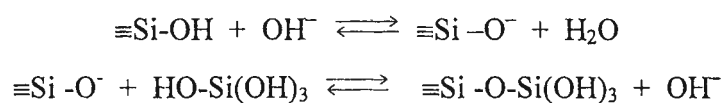
Рисунок 10. Зависимость стабилизации золя или времени гелеобразования от величины рН.
 1 – метастабильная область; 2 – область быстрого агрегирования частиц;
 3 – область роста частиц; 4 – стабилизированные золи

Рассмотрим одно из возможных объяснений понижения стабильности золя при изменении рН.

При $\text{pH} < 2$ на поверхности частиц силиказоля могут протекать следующие процессы:



Как видно, в ходе этих процессов происходит рост частиц золя за счет мономеров кремневой кислоты. Сталкивающиеся между собой частицы за счет образования между ними силоксановых связей еще более увеличиваются в размере и коагулируют. В том случае, когда $\text{pH} > 2$ также происходит рост частиц силиказоля уже по другому механизму:



Минимальная устойчивость золя и быстро протекающий процесс образования ге-

ля наблюдаются в области рН 4-7, которая называется *областью быстрого агрегирования частиц*. При рН выше 7 вплоть до 10.5 доля отрицательно заряженных частиц в системе возрастает, поэтому частицы взаимно отталкиваются. При отсутствии солей в области рН 8-10 золи обычно *стабильны*. В этой области продолжается рост частиц без их агрегации.

В присутствии солей электролитов устойчивость золя снижается. При низких значениях рН стабильность золя сильно зависит от микропримесей фторид-ионов, присутствующих практически во всех типах кремнезема. В присутствии 0.2 н. раствора соли NaCl золь неустойчив даже в области высоких рН, в которой чистый золь очень стабилен. Как уже подчеркивалось выше, это явление имеет очень важное значение в процессе формирования многокомпонентных катализаторов.

При увеличении концентрации SiO_2 в золе в 2-5 раз время коагуляции может уменьшиться более чем на порядок. Стабильность золя уменьшается при увеличении температуры раствора.

5.3.2. Исходные вещества для получения зелей

Исходными веществами для получения зелей могут служить:

- 1) Неорганические соединения (в основном соли).
- 2) Различные металлоорганические соединения в том числе и алкоксиды металлов.

Для получения зелей SiO_2 наибольшее практическое применение нашли силикаты натрия, состоящие из ортосиликата – Na_4SiO_4 и метасиликата – Na_2SiO_3 . Однако, установлено, что свойства силиказолей, зависящие, как было показано выше, от многих факторов, зависят так же и от качества исходного силиката. Так, состав – отношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (модуль), температура и продолжительность плавки силиката оказывают существенное влияние на устойчивость получаемого золя. Наиболее стабильные золи образуются из силикатов с модулем < 3 . Однако использование такого силиката требует большого количества ионообменной смолы для удаления ионов Na^+ из осадка геля, так как при увеличении концентрации ионов натрия удельная поверхность силикагеля будет ниже, чем у исходного силиказоля. Когда отношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 4$, золь неустойчив. Экспериментально найдено, что оптимальные значения данного соотношения для устойчивости золя колеблются в интервале от 3-х до 4-х.

Для получения зелей оксидов титана и олова используют соответствующие хло-

риды, поскольку эти соединения с трудом образуют нитраты. Однако работать с тетрахлоридом титана и олова достаточно трудно из-за известного свойства дымить на воздухе. Их можно применять, если растворить в органическом растворителе или в очень концентрированном растворе соляной кислоты. Для приготовления золя оксида циркония самой подходящей солью считается нитрат циркония.

Наиболее чистые золи получают из алкоксидных соединений соответствующих металлов. Но работа с ними требует большой осторожности, т.к. они очень чувствительны к парам воды. Применение алкоксидов в последние годы нашло широкое применение в научно-исследовательской практике при разработке непрерывного способа получения пористых материалов по золь-гель методу.

5.3.3. Методы получения золь-гелей гидроксидов и оксидов

В основе образования коллоидных частиц любых веществ лежат два принципа: **конденсация** атомов до частиц коллоидного размера и **диспергирование** грубодисперсных частиц.

Диспергирование осуществляют путем разрушения макроскопических кусков материала до частиц коллоидного размера в коллоидных, вибрационных и планетарных мельницах, как правило, в растворах поверхностно-активных веществ. Однако при синтезе золь-гелей оксидов и гидроксидов для приготовления катализаторов в основном применяется метод конденсации и обратный ему метод **пептизации** геля.

Методом **пептизации** в основном получают так называемые «псевдозоли» гидроксида алюминия и железа. Данный метод включает несколько последовательных стадий:

- 1) Получение геля.
- 2) Очистка геля (от анионов и катионов осадителя и исходного вещества).
- 3) Пептизация геля. Пептизация геля проводится при повышенной температуре в растворе щелочи, что вызывает разрушение крупных частиц геля, и соответственно, гель переходит в золь.
- 4) Нарастивание частиц.
- 5) Концентрирование золя.

Наиболее распространенным способом получения золь-гелей является **метод конденсации**. Метод включает следующие стадии:

- 1) Получение низкомолекулярного золя путем гидролиза исходной соли.

При синтезе силиказоля этой стадии предшествует операция удаления катионов натрия из технического силиката методами электродиализа или катионного обмена на ионообменных смолах.

- 2) Нарращивание частиц золя.
- 3) Концентрирование золя.

5.3.4. Применение и получение зольей металлов

В настоящее время описаны способы приготовления зольей большинства металлов. В области приготовления катализаторов наибольший интерес представляют золи таких металлов: Ag, Cu, Co, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir и др.

Применение зольей металлов возможно в двух важных областях:

- 1) Приготовление аморфных наночастиц металлов и сплавов.
- 2) Приготовление нанесенных катализаторов, таких как Pd/C, Pt/C, Rh/C, Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂ и др.

Существуют два варианта нанесения активного металла на носитель с использованием зольей:

- 1) Совместный процесс коагуляции золя и предшественника активного компонента (в данном случае металла). Метод включает три последовательные стадии:
 - а) Синтез золя носителя: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ др.;
 - б) Добавление к полученному золю соединения металла: Pd (Pt);
 - в) Формирование золя металла и совместная коагуляция полученных зольей.
- 2) Нанесение золя металла на поверхность носителя методом пропитки.

При *получении зольей металлов* метод механического *диспергирования* не применяется из-за невозможности получения высокодисперсных частиц.

В основе методов *конденсации* лежат процессы возникновения новой фазы металла из его атомов в гомогенной среде. Существует несколько различных способов получения зольей металлов, основанных на этом принципе.

1. Органические золи металлов могут быть получены путем смешения газообразных паров металла, полученных, например, испарением металла в вольтовой дуге, с потоком паров инертного органического растворителя и замораживания этой смеси. Твердые смеси после размораживания дают соответствующие органозоли. Однако получаемые золи, как правило, грубодисперсны и имеют широкое распределение частиц

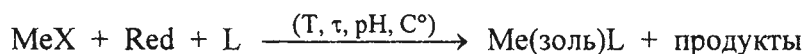
по размерам (0,5-25 мкм) и могут быть легко удалены седиментацией.

2. Известны методы электрохимического выделения из водных растворов соответствующих солей в виде высокодисперсных катодных осадков, которые немедленно диспергируют в органической среде в присутствии ПАВ.

3. Хорошие результаты могут быть получены методом, основанным на термическом разложении карбониллов соответствующих металлов в органических средах. В то же время, сложность приготовления карбониллов многих металлов, а также высокая токсичность их и оксида углерода ограничивают применения данного метода.

4. Наиболее распространенным методом получения ультрадисперсных коллоидных металлических частиц является *химическое восстановление* металлических ионов из растворов молекулярных предшественников.

Важными аспектами синтеза золя по данному методу помимо стадии восстановления исходных соединений до металла является стабилизация полученных металлических дисперсных частиц. Общую схему получения золь металлов можно представить следующим образом:



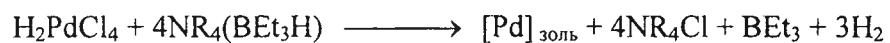
где: **T**, **τ** , **pH**, **[C₀]** – параметры процесса восстановления и старения золя: температура, время, pH, начальная концентрация соли, с помощью которых регулируется размер и морфология частиц золя.

MeX – исходные соединения восстанавливаемого металла: H₂PdCl₄, PdCl₂, H₂PtCl₆, Pd(CH₃COO)₂ и др.

Red – восстановитель: водород, формальдегид, цитрат натрия, боргидрат натрия, формиат натрия, оксид углерода, гидразин, гидроксилamina гидрохлорид, *алкилтригидроорганобораты*, спирты и др.

L – любые молекулы или органические лиганды, инертные в данной реакции, но способствующие стабилизации частиц золя металла. В зависимости от типа используемого вещества может осуществляться *электростатическая* или *стерическая* стабилизация золя. В качестве стабилизаторов описано громадное количество различных органических веществ: полиакрилат натрия, поливиниловый спирт, желатин, ПАВ и др.

Наиболее интересным в настоящее время считается использование в качестве стабилизирующих агентов соединений общей формулы NR₄⁺X (X=Cl, Br; R= alkyl, C₆-C₂₀). Стадии восстановления и введения стабилизатора золя можно совместить, если использовать в качестве агента соединения типа *тетраалкиламмоний тригидроорганоборатов*. Такое комбинирование в одной молекуле стабилизирующего агента [NR₄]⁺ с восстанавливающей группой [Bet3H] позволяет получать высокодисперсные палладиевые коллоиды с узкой функцией распределения частиц по размерам по схеме:



Даже беглое рассмотрение приведенных выше методов позволяет заключить, что процесс получения золя металла является достаточно трудоемкой в препаративном плане операцией и нам пока неизвестны примеры промышленного применения этих способов для приготовления нанесенных катализаторов. В тоже время научные аспекты применения золь металлов, как для синтеза катализаторов, так и в целом использование коллоидных частиц в качестве катализаторов, относятся к числу актуальных фундаментальных проблем катализа и достаточно интенсивно обсуждаются в научной литературе.

6. Носители

6.1. Роль носителей в катализаторах

Как неоднократно отмечалось выше, существует большая группа каталитических систем, состоящих из двух и более компонентов, один из которых, находясь в большом избытке, выполняет функцию носителя. Если такие катализаторы получены с использованием методов нанесения, то носитель для приготовления данного катализатора должен быть заранее приготовлен или выбран (закуплен) по заранее сформулированным к нему требованиям. В этом случае носители достаточно формально можно отнести к классу исходных веществ и рассмотреть его роль в катализаторе до начала рассмотрения закономерностей синтеза активного компонента.

По мере развития научных исследований представления о роли носителя в катализаторах постепенно менялось. Изначально, практически до начала 40-х годов 20-го столетия, носители рассматривали как инертную подложку, а применение их обуславливалось двумя основными причинами:

1. Создание высокодисперсного состояния активного компонента, состоящего из дорогостоящих элементов.

Так, было показано, что благородные металлы, нанесенные на носители, во многих случаях также эффективны, как и в виде проволочных сеток. Однако применение носителя позволило в сотни раз снизить расход благородного металла.

2. Получение гранулированного катализатора, обладающего высокой механической прочностью, по сравнению с прочностью исходного активного компонента в массивном состоянии.

С годами понимание роли носителя существенно расширилось. Было установлено, что между носителем и активным компонентом может происходить достаточно сложное взаимодействие вплоть до образования химических соединений. По этой причине некоторые исследователи даже утверждают, что носитель может и должен рассматриваться как активная часть каталитической системы.*)

В качестве носителей наиболее широко применяются индивидуальные и сложные оксиды, пористые материалы на основе углерода, реже применяются карбиды, металлы. Строго говоря, из всех применяемых в катализе химических веществ, нельзя выде-

*) Э.Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия. 1991, 240 с.

лить соединения, которые однозначно можно было бы отнести только к носителям. Можно привести не мало примеров, показывающих, что одно и тоже вещество в зависимости от области его применения может использоваться и как носитель, и как катализатор. Так, например, один из наиболее широко распространенных носителей оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$), с которым мы будем неоднократно сталкиваться на протяжении всего курса, используется так же как катализатор для процесса переработки сероводорода в серу по методу Клауса и дегидратации спиртов. Выбор того или иного материала в качестве носителя зависит от целого ряда предъявляемых к нему требований, которые рассмотрены ниже.

Требования, предъявляемые к носителям:

1. Носитель должен быть инертен в процессе проведения каталитической реакции и не ускорять побочные реакции, возникновение которых приводит к снижению селективности.

2. Носитель должен быть инертен к активному компоненту, т.е. не должен образовывать с ним неактивных соединений.

Например, в $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, катализаторе из-за наличия катионных вакансий в решетке носителя при прокаливании при $t > 500$ °С происходит образование неактивного алюмината меди CuAl_2O_4 . Введение ионов Mg^{2+} в решетку оксида алюминия с образованием MgAl_2O_4 и приготовление катализатора типа $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ обеспечивает более эффективное использование активного компонента.

3. Требование инертности не отрицает возможности или даже необходимости проявления носителем промотирующих и модифицирующих функций.

Так, силикагель определенным образом воздействует на активный компонент ванадиевого катализатора окисления SO_2 в SO_3 и снижает температуру перехода V^{5+} в каталитически неактивный сульфат ванадила (VO_2SO_4). Замена силикагеля на кварц или карбид кремния снижает УКА в 2-3 раза. Явление существенного изменения хемосорбционных и каталитических свойств таких металлов как Pt, Pd, Ni, нанесенных на TiO_2 , по сравнению с оксидом алюминия, получило название эффекта сильного взаимодействия металл – носитель (или SIMS в английском варианте).

Изучение процессов взаимодействия активного компонента с носителем, приводящих к образованию как активных, так и неактивных соединений, является одной из важных проблем научных основ приготовления нанесенных катализаторов.

4. Носитель должен обладать необходимыми механическими свойствами, величинами

на которых определяется условиями эксплуатации катализатора.

5. Носитель должен обладать высокой термической стабильностью в условиях каталитического процесса. При оценке термической стабильности носителя можно ориентироваться на значения температур Таммана и Хюттига.

Таблица 3. Температуры плавления основных оксидных носителей.

| Оксид | $T_{пл.}, ^\circ\text{C}$ |
|--------------------------------|---------------------------|
| SiO ₂ | 1700 |
| TiO ₂ | 1855 |
| Al ₂ O ₃ | 2027 |
| Cr ₂ O ₃ | 2435 |
| ZrO ₂ | 2687 |
| MgO | 2802 |

Температура Таммана ($\approx 0.5T_{пл.К}$) – это температура, при которой наблюдается заметная подвижность атома в узлах кристаллической решетки. При этой температуре с заметной скоростью начинают протекать процессы спекания пористого материала. Как видно из таблицы 3, наиболее часто используемые в качестве носителей оксиды, согласно температуре Таммана, должны быть устойчивы к спеканию до температур

600-700 °С, что, как правило, выше температур проведения многих каталитических процессов. При *температуре Хюттига* ($\approx 0.3T_{пл.}$) наблюдается заметная поверхностная подвижность атомов. Данная температура важна при оценке устойчивости к спеканию нанесенных на поверхность носителя частиц активного компонента.

6. Носитель должен обладать оптимальной величиной удельной поверхности.

7. Носитель должен обладать оптимальной пористой структурой.

8. И последнее, но очень важное требование – носитель должен обладать определенным набором поверхностных функциональных групп для взаимодействия с предшественником активного компонента на стадиях нанесения.

6.2. Физико-химические свойства основных синтетических и природных носителей

В настоящем разделе мы коротко рассмотрим физико-химические свойства и методы получения веществ, наиболее часто применяемых в катализе в качестве носителей в чистом виде или являющихся компонентами носителей сложного состава.

6.2.1. Оксид кремния (силикагель)

Оксид кремния может существовать в нескольких кристаллических модификациях, среди которых наиболее известны кварц, тридимит и кристоболит. Однако в качестве носителя используется единственная модификация SiO₂ – аморфный силикагель – пористое вещество, построенное из тетраэдров SiO₄, где каждый атом кремния связан с 4-мя атомами кислорода, а каждый атом кислорода – с 2-мя атомами кремния. Порис-

тая структура силикагеля рассматривается в рамках глобулярной модели. Применяется как носитель для очень широкого круга нанесенных металлических (Pt, Pd и др.) и активных оксидных компонентов: V_2O_5 с различными добавками, индивидуальные и бинарные оксидные соединения Cr, Mo, V, W, Ti и др.

Широкое использование силикагеля как носителя обусловлено целым рядом его свойств:

1. Силикагель обладает незначительной собственной каталитической активностью, что уменьшает вероятность протекания побочных реакций;
2. Силикагель обладает достаточно высокой термической стабильностью. Несмотря на недостаточно высокую температуру плавления, чистый силикагель можно прокалить до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ без заметного уменьшения удельной поверхности;
3. Силикагель обладает высокой механической прочностью;
4. Одно из основных свойств силикагеля – возможность регулировать его текстурные характеристики в широких пределах. По классическим технологиям можно получать силикагель со следующими характеристиками:

$$S_{\text{уд.}} = 5-800\text{ м}^2/\text{г},$$

$$V_{\text{пор.}} = 0.2-2.5\text{ см}^3/\text{г},$$

$$r_{\text{пор}} = 1-100\text{ нм},$$

$$\text{насыпной вес} = 0.15-0.9\text{ г/см}^3.$$

5. Силикагель, обладая собственной небольшой кислотностью, очень устойчив к действию кислот. Там, где используется кислая среда, силикагель предпочтительнее оксида алюминия.

Химия поверхности силикагеля

В химии поверхности силикагеля определяющую роль играют гидроксильные группы. При изучении поверхности силикагеля (в основном методом ИК-спектроскопии) установлено существование следующих групп (рис. 9): одиночные гидроксилы (I), близкорасположенные гидроксилы, связанные водородной связью (II), парные гидроксилы (III), адсорбированная вода (IV) и силоксановые мостики (V).

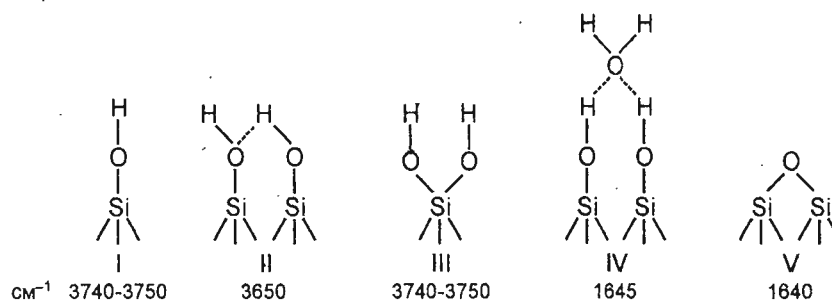


Рисунок 11. Модели гидроксильных групп на поверхности силикагеля.

Основным фактором, влияющим на концентрацию и соотношение поверхностных групп, является температура дегидратации носителя. Адсорбированная вода может быть удалена при нагреве силикагеля в вакууме до 200 °С. При дальнейшем повышении температуры до 400-600 °С удаляются водородосвязанные гидроксилы за счет выделения воды и образования силоксановых групп. При температурах выше 600 °С на поверхности существуют только одиночные и парные гидроксилы типа I и III. Поверхностная концентрация OH-групп практически не зависит от величины поверхности и метода приготовления и по различным оценкам составляет 7,9-9,5 и 2,0-3,0 мкмоль/м² при температурах прокалывания соответственно 200 и 600 °С.

Существует два традиционных способа получения аморфного силикагеля из силиката натрия:

1. Через стадию образования золя, используя золь как исходное или промежуточное вещество.
2. Осаждение в виде коагеля.

Получаемый по этим технологиям силикагель существенно различается по своим текстурным характеристикам.

Наиболее чистый силикагель можно получить гидролизом SiCl₄ или из алкоксидов кремния по золь-гель методу. Если сушку геля осуществлять в сверхкритических условиях, то получается очень пористый продукт, называемый *аэрогелем*.

При гидролизе SiCl₄ в пламени образуется очень высокодисперсный кристаллический непористый порошок – *аэросил*.

В производстве катализаторов находят применение и некоторые природные соединения на основе SiO₂. К их числу относится *кизельгур (диатомит)* – мелкодисперсный природный кремнезем, состоящий из остатков панцирей диатомовых водорослей. На основе диатомита, например, производится ванадиевый серноокислотный катализатор СВД. Недостатком диатомита является существенные различия в поверхности, по-

ристой структуре и наличии примесей (Fe, Al) в зависимости от месторождения. Преимущество: широкое распределение пор по размерам (от 80 до 400 нм).

В ряде случаев в качестве носителя для металлических используется *пемза* – пористая вулканическая порода. Содержание оксида кремния в пемзе колеблется в пределах 60–73 %. Характерной особенностью пемзы является большой объем крупных пор радиусом до нескольких тысяч нм при практически полном отсутствии тонких пор. Пористость пемзы может достигать 80 % и при этом образцы характеризуются высокой механической прочностью.

6.2.2. Оксид алюминия

Оксид алюминия обладает всеми качествами хорошего носителя и на его примере можно рассматривать многие проблемы, возникающие при подборе и использовании носителя. Следует напомнить ряд физико-химических свойств оксида алюминия, обуславливающих его широкое применение, как в качестве носителя, так и специфику формирования на его поверхности, нанесенного активного компонента.

- Во-первых, это амфотерность. Она может проявляться на различных стадиях приготовления катализаторов. На стадии пропитки в зависимости от pH среды на поверхности оксида алюминия могут адсорбироваться либо анионы, либо катионы. На стадии термообработки амфотерность проявляется, когда оксид алюминия реагирует с основаниями или основными оксидами, например, с оксидом магния, образуя шпинель, или с кислотами – взаимодействием с фторсиликатом с образованием топаза.

- Вторым, ценным для носителя качеством, является высокая температура плавления оксида алюминия. По этому параметру он относится к тугоплавким оксидам, способным стабилизировать мелкодисперсные частицы нанесенного активного компонента, имеющего более низкую температуру плавления.

- Оксид алюминия получают при дегидратации гидроксида алюминия, который в процессе приготовления может образовывать объемистые гели. Это во многих случаях способствует получению оксида алюминия с высокоразвитой поверхностью, высокой пористостью и относительно низкой насыпной плотностью. Еще меньшую плотность и большую пористость по сравнению с гидрогелем удастся получать при синтезе оксида алюминия через алкогель в неводных средах.

- Благодаря способности гидроксида алюминия легко образовывать гель, при формировании оксида алюминия наиболее часто используются методы экструзионного

формования в гранулы различной формы и жидкостного формования в сферические частицы. В этом отношении оксид алюминия не уникален, но более других оксидов и гидроксидов пригоден для формования.

- Однако самой замечательной особенностью оксида алюминия является многообразие его модификаций и наличие фазовых превращений между ними в очень широком интервале температур. Существует шесть основных переходных фаз оксида алюминия, обозначаемых буквами: χ , η , γ , θ , δ , κ , и одна стабильная форма- α (корунд). Причем, необходимо особенно подчеркнуть, что природа получаемого оксида однозначно зависит от природы прокаливаемого исходного гидроксида, а так же от условий прокаливания.

Вся последовательность фазовых превращений при прокаливании приведена на рисунке 12. Во всех случаях конечным продуктом прокаливания является корунд. Хотя образование плотноупакованной кристаллической решетки α - Al_2O_3 термодинамически возможно при низкой температуре, реально оно происходит только после некоторой перестройки кристаллических решеток переходных фаз оксида алюминия, что требует высокой температуры. Этим объясняется тот факт, что оксид алюминия сохраняет развитую поверхность при температурах прокаливания 1000 и даже 1200 °С.

Все переходные формы оксида алюминия в той или иной степени используются при синтезе катализаторов, однако, наибольшее применение нашли две формы: η и γ . Часто эти формы называют «активными» оксидами алюминия. Эти модификации характеризуются наибольшими величинами удельной поверхности, широким набором поверхностных гидроксильных групп и они относительно стабильны в температурном интервале, подходящим для очень многих каталитических реакций. Структуры этих оксидов очень схожи, и иногда их бывает трудно различить друг от друга. В кристаллической решетке этих оксидов кислород расположен так же, как в шпинели (MgAl_2O_4). Однако решетка η -формы менее упорядочена, чем у γ -формы. У η -фазы кислотность выше, чем γ -, и поэтому она более активна в реакциях кислотного катализа, например, в изомеризации олефинов. Кроме того, η -форма имеет более высокую удельную поверхность (450-500 м²/г), чем γ -форма (200-280 м²/г), однако ее термостабильность ниже. Уже при прокаливании при 500 °С поверхность резко снижается. Прокаливание γ - Al_2O_3 в интервале температур 300-700 °С не сопровождается значительным изменением величины поверхности.

| Условия | Путь а | Путь б |
|-----------------------------|----------------|--------------|
| Давление, атм | >1 | 1 |
| Атмосфера | Влажный воздух | Сухой воздух |
| Скорость нагревания, °С/мин | >1 | <1 |
| Размер частиц, мкм | >100 | <10 |

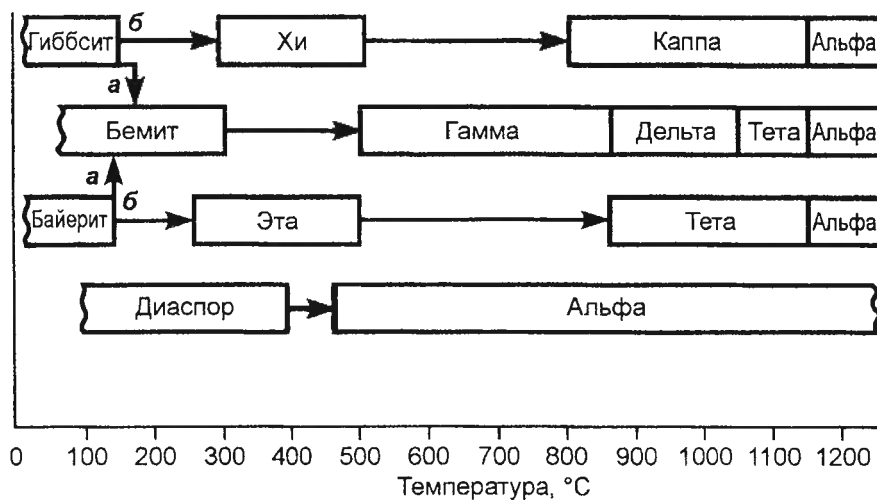


Рисунок 12. Последовательность фазовых превращений при разложении гидроксидов алюминия и области существования фаз (замкнутые фигуры означают область существования фаз; открытое пространство – переходную область).

В структуре шпинели все ионы кислорода эквивалентны и образуют плотную кубическую упаковку (рис. 13). Катионы расположены в пустотах между более крупными ионами кислорода. Пустоты эти делятся на октаэдрические – между шестью ионами, и тетраэдрические – между четырьмя ионами. Такую шпинельную структуру имеют многочисленные смешанные оксиды общей формулы $M^{II}M_2^{III}O_4$, а также некоторые индивидуальные оксиды, например Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 .

Нетрудно заметить, что кристаллографическое соотношение общего числа атомов металлов и числа атомов кислорода для шпинели равно 3:4, тогда как в оксиде алюминия оно равно 2:3. Следовательно, в η - и γ - Al_2O_3 часть пустот остается свободной. Поэтому переходные формы оксидов алюминия с кубической решеткой часто называют дефектными шпинелями. Предполагается, что в γ - Al_2O_3 вакансии преимущественно расположены в октаэдрах, а в η - Al_2O_3 – в тетраэдрах. В эти вакансии могут внедряться катионы активного компонента. Иногда это способствует стабилизации дисперсного состояния нанесенной активной фазы. Однако чаще такое взаимодействие играет отрицательную роль. Оксид алюминия, в отличие от силикагеля, при нагревании легко образует твердые растворы и соединения с катионами тяжелых металлов. Образующиеся алюминаты и шпинельные структуры, как правило, обладают более низкой каталитиче-

ской активностью, чем исходные оксидные фазы.

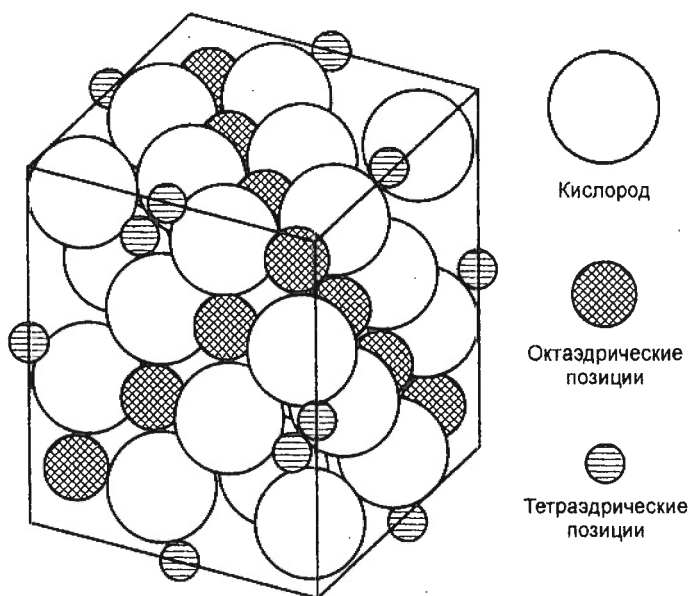


Рисунок 13. Структура кристалла шпинели – $MgAl_2O_4$.

Кроме «активных» форм оксида алюминия в производстве катализаторов используется также α -форма – корунд. Корунд кристаллизуется в гексагональной системе, а атомы алюминия находятся в октаэдрической координации относительно атомов кислорода. Гидроксильное покрытие поверхности корунда незначительное.

В зависимости от назначения, характера реакции, в которой будет использоваться катализатор, можно разделить два типа носителей на основе корунда. К первому типу относятся носители, характеризующейся низкой поверхностью ($S_{уд.} < 1 \text{ м}^2/\text{г}$), ко второму – с поверхностью $\leq 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Примером первого типа являются носители для серебряных катализаторов окисления этилена, второго типа – корунд, используемый для никелевых катализаторов конверсии метана.

Химия поверхности оксида алюминия

Химия поверхности оксида алюминия более сложна, чем у силикагеля. В ИК-спектрах оксида алюминия наблюдается несколько полос поглощения, соответствующим различным типам одиночных гидроксильных групп. Эти группы связаны с ионами алюминия, координированными различным числом ионов кислорода на поверхности. Существенным свойством оксида алюминия, прокаленного при температуре выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$, является наличие на поверхности координационно-ненасыщенных ионов алюминия, обладающих сильной льюисовской кислотностью. Вода прочно адсорбируется на этих центрах с образованием поверхностных групп, обладающих брэнстедовской кислотностью. Оксид алюминия, по сравнению с силикагелем, имеет более плотный гидроксильный покров.

Попытки смоделировать поверхность оксида алюминия неоднократно предпринимались в литературе. Остановимся только на одной, наиболее популярной модели,

основанной на предположении, что на поверхности кристаллитов находится смесь граней с низкими индексами – грани (111), (110) и (100) шпинельной решетки. При этом предполагается, что относительное содержание каждого вида граней для различных видов оксида алюминия может меняться. В соответствии с координацией OH-групп и алюминия – тетраэдрической, октаэдрической или их комбинации – выделено пять различных типов OH-групп, схематически представленных на рисунке 14.

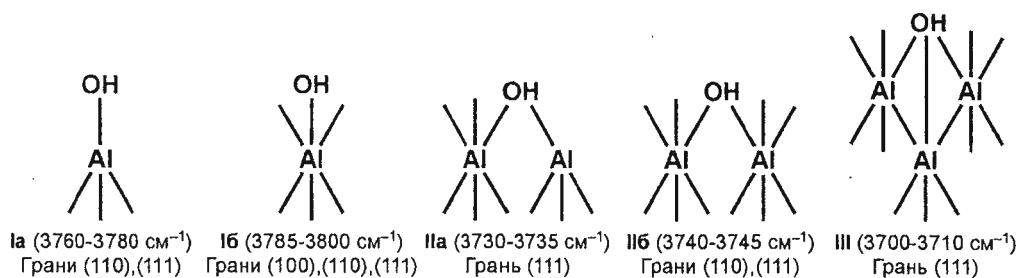


Рисунок 14. Конфигурация OH-групп на идеализированной поверхности оксида алюминия (по данным Кнозингера)

Методы получения оксида алюминия

Поскольку природа получаемого оксида алюминия определяется природой прокальваемого исходного гидроксида алюминия, то процесс получения той или иной формы оксида алюминия сводится в первую очередь к получению соответствующего гидроксида. Следует отметить, что получение гидроксидов алюминия и оксидов алюминия в чистом виде является достаточно трудной задачей.

Гидроксиды алюминия по своему химическому составу делятся на две группы:

- 1) тригидроксиды с общей формулой $\text{Al}(\text{OH})_3$;
- 2) метагидроксиды, формула которых близка к $\text{AlO}(\text{OH})$.

Формулой $\text{Al}(\text{OH})_3$ описывается три различные кристаллические формы – *гипсцит* или *гидраргиллит* (ГГ), *байерит* (БА) и *нордстрандит*. Промышленное применение находят лишь ГГ и БА. По своей кристаллической структуре они относятся к классу так называемых слоистых соединений. Структуру этих соединений можно представить, если иметь в виду, что два слоя атомов кислорода (или OH-групп), А и В, образуют псевдоплотнейшую гексагональную упаковку. Ионы алюминия занимают две третьих октаэдрических пустот, присутствующих в кислородной упаковке. Различия в структуре данных тригидроксидов состоят в порядке чередования слоев А и В, что приводит к некоторым различиям их кристаллографических характеристик.

Известны две структуры, соответствующие формуле $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – *бёмит* ($x=1$)

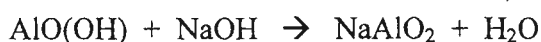
изоморфный лепидокроиту железа, и *диаспор*, изоморфный гётиту. Можно выделить и третью форму, носящую название *псевдобемит*, или микрокристаллический, плохо окристаллизованный бемит. Основными свойствами псевдобемита является избыток воды ($x = 1,5 - 2$), смещение и уширение рентгенографического пика (020) по сравнению с хорошо окристаллизованным бемитом.

Так как основные «активные» формы оксида алюминия: η - и γ -, получают при прокаливании соответственно бемита (или псевдобемита) и баейрита, то все существующие промышленные способы получения оксида алюминия сводятся в основном к синтезу этих гидроксидов.

В основе всех методов получения оксида алюминия лежит процесс Байера, основным продуктом которого является гиббсит.

Метод Байера состоит из следующих стадий:

1. Растворение бокситовой руды в растворе щелочи или соды;



2. Отделение нерастворимых примесей;
3. Гидролиз щелочного раствора водой или углекислым газом и кристаллизация гиббсита или гидрата Байера.

Получаемый на третьей стадии грубодисперсный продукт не может напрямую использоваться при приготовлении «активных» форм оксида алюминия, т.к. при прокаливании в обычных условиях получается неактивная χ -фаза оксида алюминия. Кроме того, в состав гиббсита входит некоторое количество примесей: Na_2O (0,2%), SiO_2 (0,015%), Fe_2O_3 (0,02%).

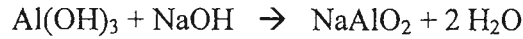
Для получения активных форм оксида алюминия прибегают к различным методам переработки гиббсита. Существует четыре основных процесса получения алюмооксидного носителя, различающихся по характеру протекающих реакций (рис. 15)

I. Методы переосаждения

До недавнего время самыми распространенными методами получения оксида алюминия были методы *переосаждения*. В рамках этих методов гиббсит растворяют либо в щелочи, либо в кислоте, а затем вновь проводят осаждение гидроксида в специально выбранных условиях для получения байерита или псевдобемита. В зависимости от среды растворения технологии получения гидроксида алюминия подразделяют соответственно на *алюминатную* и *нитратную*.

Алюминатная технология:

а) Растворение гиббсита в щелочи с образованием алюмината натрия



б) Переосаждение кислотой

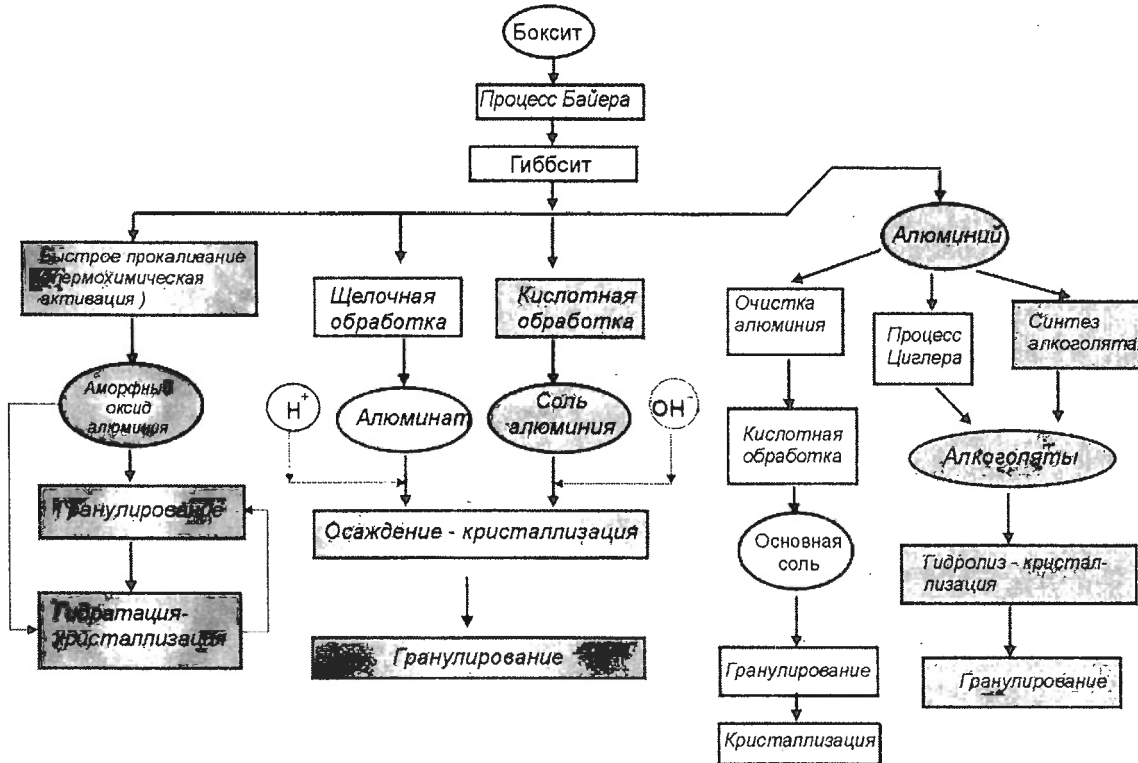
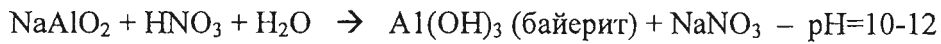
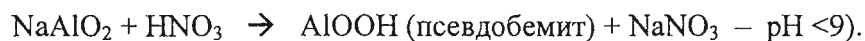
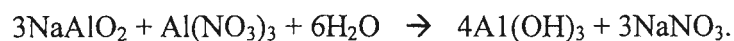


Рисунок 15. Схема промышленных способов получения оксида алюминия.



Меняя различные параметры осаждения, такие как pH, температура и природа аниона, можно получать большое разнообразие структурных (байерит, псевдобемит, бемит) и текстурных характеристик осадка. Из приведенных выше реакций видно, что на моль гидроксида требуется один моль щелочи и образуется один моль соли натрия.

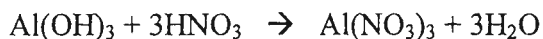
Количество побочного продукта можно снизить при переосаждении солью алюминия



Получаемые при подкислении алюмината натрия продукты характеризуются достаточно высокой чистотой за исключением наличия в осадке примесей натрия, удаление которого методом промывки осадка является трудоемкой операцией.

Нитратная технология:

а) Растворение гиббсита в кислоте $4\text{Al}(\text{OH})_3$



б) Осаждение щелочью или водным раствором аммиака



Нитратная технология также позволяет в зависимости от условий проведения процесса получать широкий набор продуктов. Однако это метод более дорогой, поскольку здесь на моль получаемого продукта расходуется три моля кислоты и соответственно три моля щелочного агента. Но с другой стороны при использовании в качестве осадителя аммиака можно избавиться от примесей натрия в осадке.

II. Золь – гель методы

В последнее время все более широкое применение находят так называемые золь-гель методы получения оксида алюминия. На рисунке 15 приведены два нашедших применение в промышленности варианта этих методов. Оба они основаны на использовании металлического алюминия, получаемого, как известно, электролитическим методом опять же с применением гиббсита в качестве исходного сырья.

Процесс UOP

В данном процессе водный раствор золя основной соли алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, получаемой растворением металлического алюминия в соляной кислоте, смешивается с гексаметилентетраамином (ГМТА). Раствор через фильеру прокапывают в горячее масло. Поверхностное натяжение, возникающее на каплях золя, приводит к образованию сферических частиц. Под действием температуры масляной колонны (около 90°C) ГМТА разлагается по уравнению



Аммиак нейтрализует основную соль алюминия и вызывает гелеобразование. Образующийся продукт далее кристаллизуют и прокапывают.

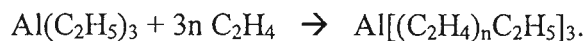
Гидролиз алкоколятов

Данный процесс основан на использовании металлического алюминия в реакции Циглера для получения высших спиртов. Исходя из алюминия обычного качества, водорода и этилена, можно провести следующие реакции:

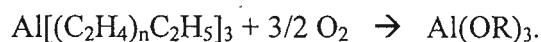
Синтез триэтилалюминия



Рост цепи



Окисление триалкилалюминия

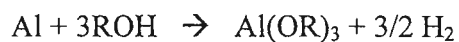


Гидролиз алкоголята



Основным продуктом этого процесса является высший спирт, а в качестве побочного продукта образуется гидроксид алюминия. Поскольку высшие спирты имеют очень высокую цену, то получаемый гидроксид становится в этом случае дешевым товарным продуктом, характеризующимся вместе с тем высокой чистотой.

Фирма Condea усовершенствовала данный процесс. Были полученные различные гидроксиды и оксиды алюминия через алкогольаты, синтезированные в результате прямой реакции алюминия со спиртом



Образующийся после гидролиза алкогольата спирт вновь возвращается в цикл



III. Малоотходные методы приготовления

Рассмотренные выше методы получения оксида алюминия, как правило, характеризуются использованием агрессивных или дорогостоящих реагентов, наличием большого количества сточных вод и вредных выбросов, которые необходимо утилизировать. Поэтому повышенный интерес в последнее время представляют малоотходные и безреагентные методы приготовления. Принцип всех известных безотходных методов основан на переводе кристаллического гиббсита в аморфный продукт. Аморфизация гиббсита может быть проведена путем импульсного нагрева в аппаратах (метод термохимической активации дымовыми газами – ТХА, термического разложения в каталитических генераторах тепла) или механохимической активацией (МХА) в мельницах с высокой энергонапряженностью. Наилучшие результаты достигаются при сочетании обоих подходов, если продукт ТХА подвергается дополнительному тонкому измельчению. Получаемый аморфный продукт обладает большой поверхностью и характеризуется высокой реакционной способностью. В присутствии воды он легко гидратируется с образованием в нейтральной или слабокислой среде высокодисперсного псевдобемита, а в щелочной байерита. Аморфизованный порошок можно заранее до стадии кристаллизации сформовать методом окатывания на тарельчатых грануляторах в сфериче-

ские частицы, которые затем в паро-воздушной среде кристаллизуются в высокопрочные шарики псевдобемита, а затем оксида алюминия преимущественно γ -фазы. Такой способ получения сферического алюминия является не только безотходным, но и полностью безреагентным, т.к. практически не содержит «мокрых» стадий.

В целом различные варианты получения оксидов алюминия по новым малоотходным технологиям можно представить в виде схемы, приведенной на рисунке 16.

К недостатку метода импульсного нагрева следует отнести трудности выдерживания температурного режима дегидратации. Обычно получаемый по этой технологии в промышленности так называемый «флаш-продукт» содержит в своем составе 3-15 масс.% примесей неразложившегося гидбсита, примеси бемита или окристаллизованной χ -фазы оксида алюминия.

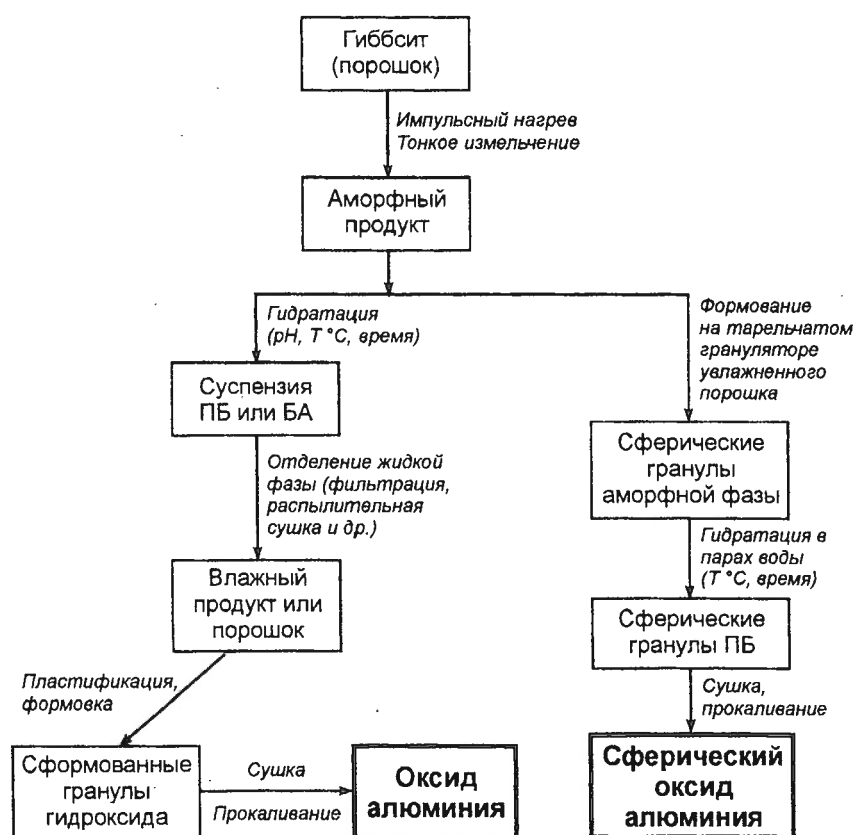


Рисунок 16. Схема получения оксида алюминия с использованием метода импульсного нагрева.

6.2.3. Диоксид титана

Диоксид титана является одним из наиболее интересных носителей. Так, например, оксид ванадия, нанесенный на оксид титана, на сегодняшний день признан лучшим катализатором для многих важных промышленных процессов парциального окисления углеводородов, таких как окисление метанола в формальдегид, окисление ароматических углеводородов в присутствии аммиака в нитробензол, разложение изопропанола в ацетон или пропилен, а также окисление о-ксилола для получения фталевого ангидрида. Считается, что уникальная способность V_2O_5/TiO_2 катализировать вышеперечисленные процессы с высокой селективностью, на которую не способны другие нанесенные оксиды, является результатом образования поверхностного V-Ti оксидного соединения.

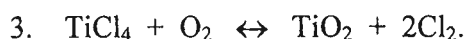
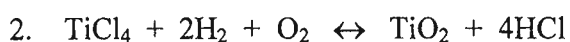
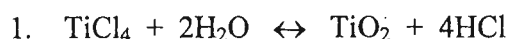
Другой пример любопытных свойств диоксида титана связан с каталитическими свойствами нанесенного на него оксида марганца. Данный катализатор очень селективно окисляет метанол в формальдегид, причем выход достигает примерно 80%. Напротив, оксид марганца, нанесенный на традиционные носители, оксиды кремния, алюминия, магния, ведет полное окисление метанола до CO_2 и H_2O при очень низких температурах.

Выше уже отмечалось явление сильного взаимодействия металл - носитель, проявляющееся в необычном поведении нанесенных на TiO_2 различных металлов.

Эти примеры еще раз иллюстрируют влияние носителя на свойства, нанесенного активного компонента и подчеркивают уникальность диоксида титана среди других носителей.

Диоксид титана является полиморфным соединением. Он имеет три кристаллических модификаций: брукит, анатаз и рутил. Брукит кристаллизуется в ромбоэдрической форме, анатаз – в тетрагональной, а – рутил в плотно упакованной тетрагональной. Фазовые переходы одной модификации в другую зависят от давления, температуры. Наиболее устойчивой модификацией, обладающей наиболее компактной структурой, является рутил. Однако наибольшее распространение в качестве носителя находит низкотемпературная фаза – анатаз. Переход последнего в рутил с ростом температуры прокалывания сопровождается уменьшением поверхности. Анатаз превращается в рутил при ≈ 900 °С. Однако реальная температура фазового перехода зависит от чистоты исходного продукта и условий его получения.

Диоксид титана может быть получен гидролизом в жидкой среде, пламенным гидролизом или окислением тетрахлорида титана, по реакциям:



Последняя реакция протекает с достаточной скоростью при 900-1000 °С.

Хорошо известна, однако, способность TiCl_4 дымит на воздухе. Но эта проблема может быть устранена при его растворении в органическом растворителе или в очень концентрированном растворе соляной кислоты. Однако получаемые при гидролизе осадки требуют тщательной отмывки от примесей ионов хлора.

Диоксид титана может быть так же получен сернокислотным способом из титан-содержащего сырья (ильменита, титановых шлаков, лопарита). Синтез многостадийный и включает следующие стадии:

- Разложение концентрата серной кислотой.
- Очистка растворов от различных примесей в зависимости от вида используемого сырья.
- Гидролитическое выделение метатитановой кислоты из сернокислых растворов.
- Прокаливание осадка с получением диоксида титана.

При гидролизе получается продукт переменного состава, который кроме TiO_2 и H_2O содержит значительное количество SO_3 . Полностью сернокислые группы удаляются только после прокаливания осадков при 850-900 °С.

Основная проблема в использовании диоксида титана в качестве носителя является его плохая формуемость в чистом виде и имеется не много фирм, поставляющих гранулированный TiO_2 . Коммерческий TiO_2 обычно имеет поверхность около 35-40 $\text{m}^2/\text{г}$. Хотя в научных публикациях можно найти информацию о синтезе прокаленного при достаточно высоких температурах диоксида титана с поверхностью до 100 $\text{m}^2/\text{г}$.

При получении диоксида титана по золь-гель методу из алкоксидов в сочетании с низкотемпературной сушкой в сверхкритических условиях удастся получить непрокаленные аэрогели в форме анатаза с удельной поверхностью в пределах 600-750 $\text{m}^2/\text{г}$ и объемом пор до 2.1 $\text{cm}^3/\text{г}$. Несмотря на то, что прокалка при 800 °С приводит к резкому уменьшению поверхности и пористости соответственно до 350 $\text{m}^2/\text{г}$ и 0,9 $\text{cm}^3/\text{г}$, эти характеристики значительно превышают аналогичные для образцов, приготовленные традиционными методами.

Химия поверхности диоксида титана

В равновесии с водой или ее парами поверхность анатаза и рутила содержит как хемосорбированные ОН-группы, так и адсорбированные молекулы воды. Природу гидроксильных групп на поверхности TiO_2 можно рассмотреть на примере рутила. Рутил кристаллизуется таким образом, что на поверхность кристалла в основном выходят три типа граней: (110), (100) и (101), причем грань (110) преобладает (60%). В объеме рутила ионы титана координированы шестью ионами кислорода. На гранях (100) и (101) находятся пятикоординационные ионы титана, а на грани (110) – равное количество пяти- и четырехкоординационных ионов. Поэтому предполагается, что на грани (110) при диссоциативной хемосорбции воды образуется два типа гидроксильных групп. Кислород адсорбируемой молекулы воды локализуется в вакантном координационном положении поверхностного пятикоординационного иона титана (OH_a), а диссоциированный протон присоединяется к ближайшему аниону кислорода надповерхностного слоя (OH_b). Таким образом, предполагается, что OH_a имеет один ближайший ион Ti^{4+} , а OH_b – два. Подобную картину диссоциативной адсорбции можно принять и в отношении граней рутила (100) и (101), но в этих случаях присоединение протона к надповерхностному кислороду дает гидроксильную группу только одного типа.

6.2.4. Оксид магния

В научной литературе очень часто встречается упоминание об использовании оксида магния в качестве носителя для различных металлов и оксидов. Среди наиболее интересных систем можно отметить Ru-Cs/MgO катализаторы синтеза аммиака, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ катализаторы окислительного дегидрирования пропана в пропилен, нанесенные Au и Pd катализаторы глубокого окисления и др. Однако использование оксида магния в качестве носителя в промышленном масштабе не находит такого широкого применения, как рассмотренные выше оксиды кремния, алюминия и титана. Научный интерес к оксиду магния часто обусловлен использованием его в качестве модельного объекта, обладающего ярко выраженными основными свойствами, при сравнении процессов формирования нанесенных металлов и оксидов по сравнению с другими носителями. Большее промышленное применение находит оксид магния в качестве компонента катализаторов сложного состава.

MgO имеет кубическую ячейку типа NaCl. Пористый оксид магния может быть получен разложением солей, например, магнезита MgCO_3 , оксалата магния или дегид-

ратацией брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$. При разложении магнезита получают оксид, содержащий все примеси, имевшиеся в исходном магнезите. Более чистый продукт может быть получен из гидроксида, приготовленного методом осаждения из нитрата магния. Величина удельной поверхности и пористая структура MgO зависят от условий получения и условий дегидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Несмотря на то, что MgO принадлежит к числу наиболее тугоплавких оксидов, образцы с высокой удельной поверхностью получить достаточно проблематично. Она уменьшается от 140-180 $\text{м}^2/\text{г}$ при прокаливании при 350 °С до 90 и 40 $\text{м}^2/\text{г}$ при прокаливании соответственно при 500 и 700 °С.

Принципиально новые возможности получения высокодисперсных порошков оксида магния удалось реализовать по золь-гель методу через алкоксиды магния. Так, удельная поверхность оксида магния, прокаленного при 500 °С может достигать 700-800 $\text{м}^2/\text{г}$. Нанодисперсные порошки оксида магния, полученные таким способом, проявляют удивительные свойства деструктивных адсорбентов различных ядовитых органических соединений, в том числе и отравляющих веществ.

К числу недостатков MgO как носителя следует отнести низкую механическую прочность получаемых после формования гранул, а также его способность гидратироваться до $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при контакте с водой. При длительном хранении на воздухе он постепенно превращается в смесь $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgCO_3 .

Диссоциативная адсорбция воды на поверхности оксида магния приводит к образованию гидроксильных групп, как и для других оксидов. Это могут быть группы двух типов: одни располагаются над ионом магния и содержат кислород молекулы воды, а другие образуются при связывании протона на соседнем с магнием ионе кислорода. Полное гидроксильное покрытие граней (100), (110) и (111) должно приводить соответственно к концентрации гидроксильных групп 11, 8 и 6.5. Экспериментально найденная величина 11 $\text{ОН}/\text{нм}^2$ позволяет предположить преимущественный выход на поверхность кристаллитов порошка оксида магния граней (100). При нагревании в вакууме до 700 °С концентрация гидроксильных групп уменьшается до 0,5 $\text{ОН}/\text{нм}^2$, а после нагревания до 900 °С их содержание становится ниже предела обнаружения.

6.2.5. Диоксид циркония

Материалы на основе нанокристаллического диоксида циркония обладают уникальными физико-химическими свойствами и по этой причине находят широкое практическое применение в первую очередь при производстве цирконистых огнеупоров, керамики, эмалей, стекла. Диоксид циркония относится к числу наиболее тугоплавких оксидов, он нерастворим в большинстве кислот (за исключением плавиковой и концентрированной серной), щелочей, органических растворителей керамики. В последние годы диоксид циркония привлекает большое внимание каталитиков при использовании его в качестве носителя или одного из компонентов катализаторов для высокотемпературных процессов: носителей и катализаторов при производстве синтез-газа методом паровой конверсии метана, восстановлении NO_x , окисления CO , синтез Фишера-Тропша, гидрообессеривания, дегидрирования этилбензола. Использование ZrO_2 в качестве носителя нанесенных металлических катализаторов глубокого окисления обусловлено его уникальной способностью стабилизировать активные металлы в процессе работы при очень высоких температурах. Высокая термическая и гидротермическая стабильность диоксида циркония обуславливает его высокую перспективу для применения в процессах в среде водяного пара. Однако наибольший интерес среди специалистов в области катализа в последние два десятилетия привлекали композиции на основе сульфатированного диоксида циркония $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ в качестве катализаторов изомеризации алканов, нитрования бензола и многих других реакций, катализируемых сильными твердыми кислотами.

При рассмотрении физико-химических свойств носителя на основе диоксида циркония необходимо обратить внимание на тот факт, что из него очень трудно полностью удалить примеси диоксид гафния (около 2 мас.%). Поэтому в действительности мы всегда имеем дело с диоксидом циркония, промотированным или модифицированным гафнием.

Обычно оксидная форма циркония представляет собой диоксид, который существует в пяти модификациях:

- бадделеит, моноклинная решетка,
- низкотемпературная тетрагональная модификация
- высокотемпературная тетрагональная модификация,
- орторомбическая,

- высокотемпературная кубическая.

Одним из распространенных способов получения диоксида циркония для каталитических целей является прокаливание осажденного гидроксида циркония. В качестве исходных солей используются гидраты оксинитрата или оксихлорида цирконила: $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$. Схема фазовых превращений при прокаливании получаемого при осаждении гидроксида циркония приведена на рисунке 17.

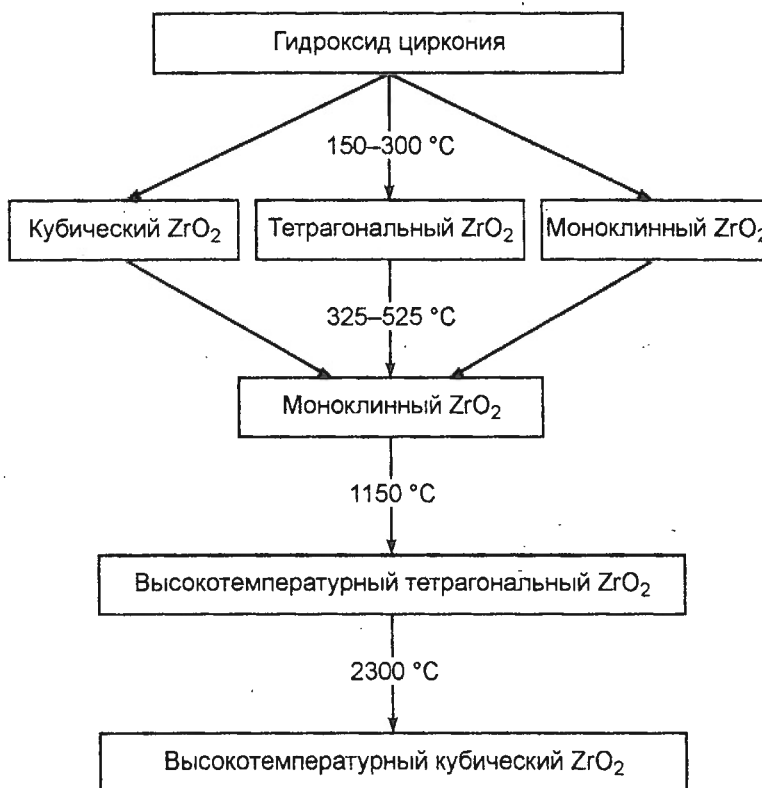


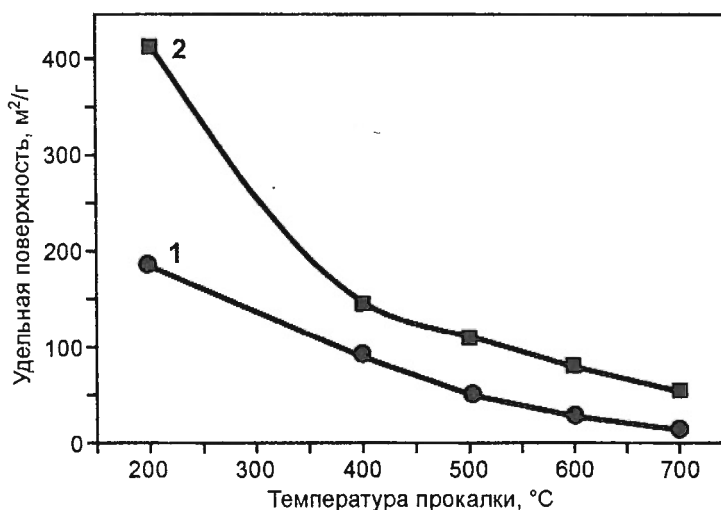
Рисунок 17. Схема фазовых превращений диоксида циркония при прокаливании при различных температурах.

При дегидратации гидроксида циркония в зависимости от условий его получения могут образовываться метастабильные низкотемпературные кубические или тетрагональные модификации диоксида циркония, а так же моноклинная фаза. При прокаливании при температурах выше 325-525 °C все низкотемпературные модификации полностью переходят в моноклинную фазу. Процесс полиморфных превращений сопровождается резким уменьшением удельной поверхности образцов. При этом, как видно из рисунка 18, что если удельная поверхность исходных гидроксидов составляет 150-180 м²/г, то образцы, прокаленные при температурах 600 °C и выше имеют удельную поверхность не более 10-20 м²/г. Объем пор таких образцов не превышает 0.2 см³/г (рис. 19).

По отмеченным выше причинам до недавнего времени чистый диоксид циркония моноклинной структуры в гранулированном виде на рынок не поставлялся. В последнее время в научных статьях появились ссылки на использование в качестве носителя экструдатов ZrO_2 фирмы Norton с объемом пор 0.28 мл/г и удельной поверхностью 49 м²/г (Norton XZ16075). Однако условия синтеза данного носителя не приводятся.

подавляющее большинство настоящих и перспективных применений двуокиси циркония как при получении керамики и огнеупоров, так и носителей, связано с его тетрагональной и кубической модификациями, стабильными, как было отмечено выше, лишь при очень высоких температурах. Стабилизировать высокосимметричную кристаллическую решетку ZrO_2 можно либо снизив размер частиц оксида до нанометрового диапазона, либо введя в структуру различные катионы и анионы (Ca^{2+} , Y^{3+} , Sr^{2+} , In^{3+} , NO_3^-). По этой причине в мировой литературе в последние годы большое внимание уделяется вопросам усовершенствования существующих и развития новых методов получения нанодисперсных частиц оксида циркония. Среди этих методов следует выделить: золь – гель метод из алкоксидов, механохимический синтез в планетарных мельницах, лазерное испарение с последующей конденсацией, метод взрыва.

Рисунок 18. Зависимость удельной поверхности от температуры прокаливания диоксида циркония, полученного методом традиционного осаждения (1) и по золь – гель технологии (2).



Твердые растворы кубической структуры $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ ($x = 5 - 10$), полученные прокаливанием при 700 °C соосажденных гидроксидов циркония и кальция, имеют удельную поверхность 70-100 м²/г, что в несколько раз превышает поверхность чистого диоксида циркония моноклинной структуры, полученного в аналогичных условиях. Существенного прогресса в области увеличения удельной поверхности и пористой структуры диоксида циркония удалось достичь при использовании золь – гель метода его получения из алкоксидов циркония в сочетании с сушкой в сверхкритических усло-

виях. Удельная поверхность высушенных аэрогелей достигает в зависимости от природы исходного алкоксида и растворителя 390-520 м²/г. Хотя в процессе прокаливания удельная поверхность так же резко уменьшается, но, как видно из рис. 16, она в 2-3 раза превосходит поверхность образцов, полученных традиционным методом осаждения. Еще более существенные различия наблюдаются для данных по объему пор образцов, полученных разными способами (рис. 17). Характерно, что в аэрогельных образцах даже после прокаливания при 700 °С до 70 % диоксида циркония находится в тетрагональной форме.

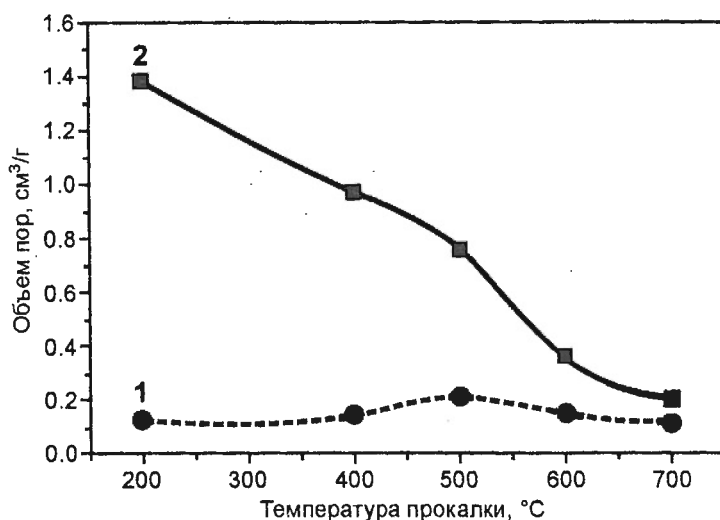


Рисунок 19. Зависимость объема пор от температуры прокаливания диоксида циркония, полученного методом традиционного осаждения (1) и по золь – гель технологии (2).

6.2.6. Оксид церия

В последние годы большой интерес исследователей вызывает использование в качестве носителя оксида церия. Чтобы понять причину такого интереса необходимо рассмотреть кристаллическую структуру CeO₂. Диоксид церия имеет кубическую гранцентрированную решетку типа флюорита (CaF₂), состоящую из кубической упаковки плотно упакованных атомов металла с тетраэдрическими вакансиями, заполненными атомами кислорода (рисунок 20-А).

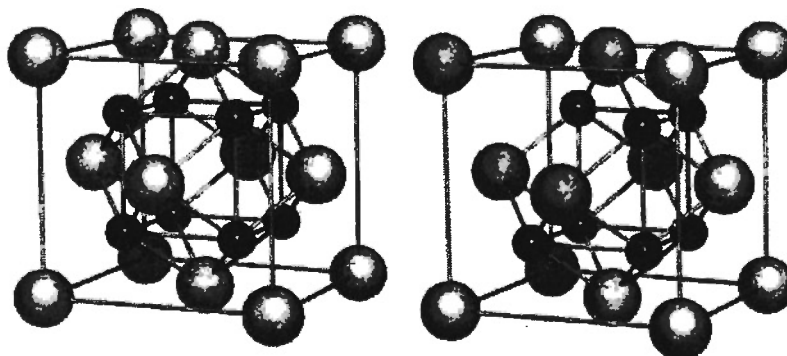


Рисунок 20. Структура стехиометрического CeO₂ (А) и после удаления одного атома кислорода (Б).

Особенность структуры флюорита состоит в том, что она обеспечивает высокую устойчивость катионной подрешетки, при этом кислородная матрица может претерпевать существенные изменения. Атомы кислорода, находящиеся в тетраэдрических вакансиях очень подвижны и легко покидают решётку оксида церия, образуя большое разнообразие нестехиометрических оксидов с двумя предельными случаями CeO_2 и Ce_2O_3 . Если, например, удалить один атом анионной упаковки (рисунок 20-Б), то при этом не изменятся ни гранецентрированное расположение катионов, ни координация оставшихся анионов. Анионный дефицит приводит лишь к понижению координационного числа отдельных атомов металла. Для сохранения общей нейтральности соединения суммарная валентность катионов должна понизиться. Таким образом, в зависимости от числа анионных вакансий общая формула флюорита может быть записана как MO_{2-x} . В структуре CeO_2 наряду с катионами Ce^{4+} находится некоторое количество Ce^{3+} , что приводит к появлению анионных вакансий – CeO_{2-x} .

Таким образом, структура CeO_2 может аккумулировать большую долю кислородных вакансий без изменения, что соответствует трансформации



Это свойство определяет так называемую кислородную емкость, ассоциируемую с наличием окислительно-восстановительной пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Многочисленные исследования указывают на следующие важные характеристики CeO_2 , делающие выгодным его использование в качестве носителя для катализаторов многих реакций:

- CeO_2 способствует диспергированию благородного металла;
- Увеличивает каталитическую активность на граничных центрах металл-носитель;
- Способствует окислению CO за счет подвижного кислорода в решетке CeO_2 ;
- CeO_2 обладает высокой кислородной емкостью за счет окислительно-восстановительной пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, благодаря чему может обеспечивать окислительно-восстановительные циклы при изменении соотношения воздух/топливо в так называемых трех-маршрутных катализаторах окисления.

Здесь уместно заметить, что оксид церия нельзя рассматривать типичным носителем, поскольку он не только способствует диспергации нанесенного металла, но и участвует собственно в каталитическом процессе.

Одним из недостатков оксида церия является то, что в области высоких температур CeO_2 оказывается нестабильным. Это, прежде всего, проявляется в изменении его текстурных характеристик: величина удельной поверхности CeO_2 обычно падает до нескольких $\text{м}^2/\text{г}$ при термической обработке $\sim 1000\text{-}1100\text{ К}$ в зависимости от условий получения и режима прокаливания. При выборе CeO_2 не менее важным фактором является его стоимость, которая значительно выше, чем у таких носителей, как Al_2O_3 и SiO_2 . Поэтому CeO_2 используется, в основном, в комбинации с другими оксидами.

6.2.7. Многокомпонентные носители

Приведенный выше обзор позволяет заключить, что ни один из индивидуальных оксидов не обладают полной совокупностью свойств, удовлетворяющих предъявляемых к носителям требованиям. По этой причине в последние годы усилия исследователей направлены на разработку новых многокомпонентных оксидных носителей, принцип создания которых основан на попытках сочетать положительные свойства входящих в их состав индивидуальных оксидов.

6.2.7.1. ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 – шпинели

Выше отмечалось, что низкотемпературные формы оксида алюминия, являясь хорошими носителями ряда катализаторов, обладают существенным недостатком, заключающимся в способности связывать активные компоненты катализаторов с образованием неактивных соединений типа шпинелей. Это обусловлено наличием катионных вакансий в кубической кристаллической решетки оксидов. Отсутствие вакансий характерно только для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако малая поверхность делает его не пригодным для использования в качестве носителя для очень большого количества катализаторов. Более перспективными в этом отношении являются соединения шпинельной структуры на основе оксида алюминия, такие как MgAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 . Они имеют тот же тип кристаллической решетки, как и «активные» формы оксида алюминия, при этом сочетают высокую инертность с крайне высокой термостабильностью фазового состава и текстуры.

Нанесение CuO , CoO и других оксидов на MgAl_2O_4 обеспечивает более эффективное использование активного компонента в процессах глубокого окисления, по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Использование ZnAl_2O_4 в качестве носителя для платины, модифицированной добавками олова, позволило создать катализатор дегидрирования изо-

пентана и н-бутана, способный работать при разбавлении сырья водяным паром и, как следствие, проводить процесс получения изопрена и бутадиена из изопентана или н-бутана в одну стадию.

Шпинели обычно получают высокотемпературным прокаливанием смеси оксидов или гидроксидов алюминия с оксидами или гидроксидами магния или цинка. Эти смеси готовят либо механическим смешением исходных компонентов или совместным осаждением из растворов солей. Формирование шпинели, полученной методом смешения происходит при более высоких температурах. По этой причине носители содержат примеси не прореагировавших исходных оксидов и имеют более низкую удельную поверхность, чем образцы, полученные прокаливанием соосажденных гидроксидов.

Шпинельные носители характеризуются ярко выраженной мезопористой структурой. К числу недостатков следует отнести более низкую удельную поверхность и механическую прочность шпинелей по сравнению с γ - и η - Al_2O_3 .

6.2.7.2. Цемент содержащие носители – $n\text{CaO}\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$

Более высокой удельной поверхностью, механической прочностью и термостабильностью обладают носители на основе алюминатов кальция.

Исходными материалами для приготовления алюмокальциевых носителей служат компоненты цементов: *таллом или галлом*, в основном состоящих из моноалюминатов кальция $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Исходный продукт обладает низкой поверхностью, не более 2-4 м²/г. Для развития пористой структуры его подвергают гидратации водой или водными растворами аммиака, углекислого аммония или углекислого натрия. В процессе гидратации происходит сильная диспергация частиц моноалюмината. Далее массу формуют и прокаливают. Регулируя условия гидратации и прокаливания, удастся получать носители с поверхностью до 300-400 м²/г.

В литературе имеются сведения о высоких эксплуатационных качествах целого ряда оксидных или образующихся из этих оксидов металлических катализаторов очистки газовых выбросов от оксида углерода и углеводородов (CuO , ZnO , CoO , NiO , Cu , Ni), нанесенных на кальций-алюминиевые носители. Однако перспективы использования данных носителей для катализаторов на основе благородных металлов пока не вполне ясны.

Химия поверхности шпинелей и кальций-алюминиевых носителей в литературе практически не описана.

6.2.7.3. Система Ce-Zr-O

Существенного улучшения текстурных и структурных характеристик диоксида церия многие исследователи ожидают от создания бинарной $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ системы. Обусловлено это тем, что из-за близких ионных радиусов церия и циркония ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,88 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,82 \text{ \AA}$) и изоморфности структур CeO_2 и ZrO_2 введение циркония в структуру

диоксида церия сопровождается образованием твердых растворов.

Как видно из фазовой диаграммы, приведенной на рисунке 21, в указанной системе образуются твердые растворы трех типов: моноклинный, тетрагональный, кубический и отсутствуют соединения определенного состава. Анализ фазовых диаграмм показывает, что для данной бинарной системы ниже 1273 К при молярной доле CeO_2 ниже 20% формируется монофазная область моноклинной симметрии. Если содержание CeO_2 выше 80%, формируется только кубическая фаза.

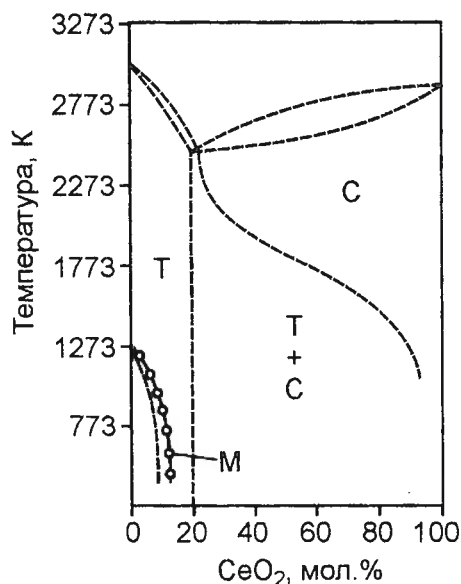


Рисунок 21. Фазовая диаграмма системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Средняя область фазовой диаграммы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ является наиболее сложной и неясной вследствие присутствия в ней большого числа стабильных и метастабильных фаз тетрагональной симметрии.

Наличие метастабильных фаз в средней части фазовой диаграммы в значительной степени определяется методом синтеза смешанных оксидов и кинетическими факторами: лабильностью или инертностью системы.

Введение циркония в CeO_2 в большинстве случаев приводит к увеличению $S_{\text{БЭТ}}$ бинарных образцов. Однако при прокаливании при высоких температурах приводит к снижению удельной поверхности бинарной системы. По этой причине поиск способов повышения термической устойчивости Ce-Zr-O системы является в настоящее время предметом многочисленных исследований.

Методы приготовления бинарной системы Ce-Zr-O

В литературе рассмотрено множество подходов к приготовлению бинарных оксидных систем $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

Наиболее часто используются следующие методы:

- совместное осаждение;
- золь-гель метод;
- керамический метод – метод механического смешения с последующей высокотемпературной прокалкой;
- синтез через полимерные предшественники, основанный на методе Пекини.

В качестве носителей могут использоваться и другие композиции оксидов, например, $SiO_2-Al_2O_3$ (аморфные алюмосиликаты, цеолиты), SiO_2-MgO , SiO_2-TiO_2 , SiO_2-ZrO_2 , TiO_2-ZrO_2 др. Однако здесь следует отметить, что при взаимодействии перечисленных оксидов происходят существенные изменения кислотно-основных свойств бинарных композиций по сравнению с индивидуальными оксидами. По этой причине применение некоторых сложных оксидных систем в качестве носителей для нанесенных металлов оправдано в основном для получения бифункциональных катализаторов. В целом же бинарные и более сложные композиции, составленные из индивидуальных оксидов, которые по многим признакам можно отнести к носителям, превращаются в катализаторы для различных процессов и под принятые нами выше определения носителей не подходят.

6.2.8. Углеродные носители

6.2.8.1. Активные угли

В свободном состоянии углерод встречается в природе в двух аллотропических модификациях: алмаз и графит. В качестве носителя используется углерод с графитовой структурой для таких катализаторов как металлы, оксиды, сульфиды и хлориды. Очевидно, что углеродный носитель можно использовать только в том случае, когда он сам не будет вступать в реакцию. Такие катализаторы достаточно проблематично использовать в реакциях окисления и тем более их нельзя регенерировать в окислительной среде. Однако активный компонент их отработанных катализаторов часто бывает удобным извлекать выжиганием.

Проблема применения и получения носителей на основе различных графитов и углей настолько разнообразна и интересна, что могла быть основой для отдельного самостоятельного курса. Здесь мы остановимся только на основных принципах получения активных углей (АУ).

Обычно получение АУ проводят в две стадии:

1. Нагревание углеродистых веществ, таких как уголь, лигнин, дерево или нефтяная смола, в отсутствие доступа воздуха. На этой стадии из них удаляются летучие вещества, и образуется пористый углерод с небольшим содержанием водорода.

2. Дополнительная активация пористого материала осторожным окислением водяным паром или диоксидом углерода для дальнейшего развития пористости и увеличения удельной поверхности. На этой стадии получается продукт, который может содержать до 10% кислорода в составе поверхностные функциональных групп.

Отличительной чертой АУ является их очень высокая удельная поверхность, которая достигает $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ и более.

АУ в зависимости от природы исходного материала может содержать значительное количество золы различных металлов и соединений серы. Так, наибольшее количество примесей содержится в АУ, получаемом из каменного угля. Этот материал так же слишком мягок и имеет удельную поверхность от 300 до $900 \text{ м}^2/\text{г}$. Из нефтяных остатков получается более прочный АУ с $S_{\text{уд}}$ до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$, но содержит серу и примеси ванадия и никеля. Хороший материал может быть получен из древесины с $S_{\text{уд}}$ от 350 до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Очень чистый и прочный пористый материал с $S_{\text{уд}}$ $700-1500 \text{ м}^2/\text{г}$ получается из ореховой скорлупы.

Уникальные супермикропористые углеродные наноструктурированные материалы (СУНМ) получают путем окислительной обработки нефтяного кокса, пека и др. углеродсодержащих материалов в азотной кислоте или серной кислоте (материал под названием – Кемерит) с дальнейшей карбонизацией в расплаве КОН при $700-800 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующей отмывкой. Удельная поверхность таких углей, рассчитанная по методу БЭТ составляет $2000-3200 \text{ м}^2/\text{г}$. Электронно-микроскопический снимок Кемирита и его схематическая структура приведены на рисунке 22.

Форма получаемых активных углей может быть очень разнообразна: порошок, шарики, экструдаты, таблетки, ткань и др.

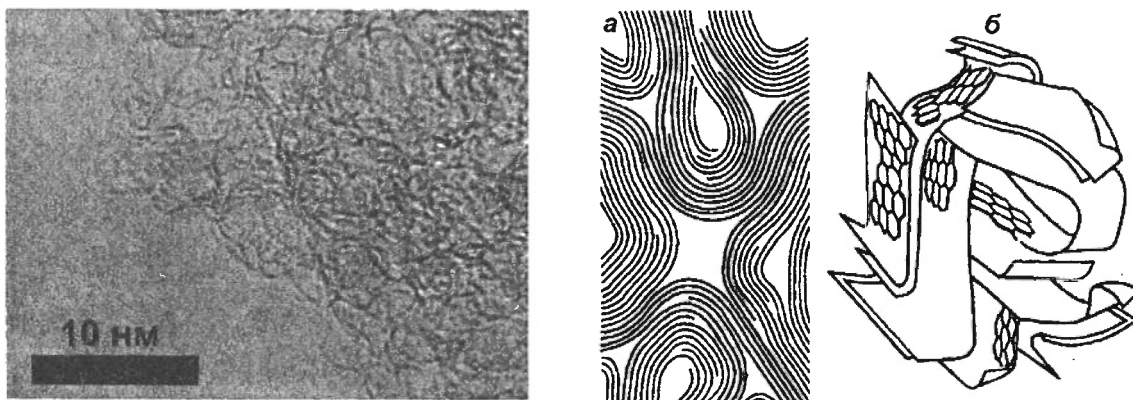


Рисунок 22. Электронно-микроскопический снимок и схематическое изображение наноструктуры Кемерита.

6.2.8.2. Углерод-углеродные пористые материалы – Сибуниты

Отмеченные выше недостатки АУ, в основном связанные с их низкой механической прочностью и наличием примесей, стимулировали в последние два десятилетия создание ряда новых пористых материалов на основе углерода. К числу новых разработок относится целый класс углеродных материалов с общим названием «Сибуниты», и представляющих собой углерод-углеродный композиционный материал. Схема получения приведена на рисунке 23.

На первом этапе готовят сажу или технический углерод (а). Их получают пиролизом различных углеродсодержащих соединений в газовой фазе при 800-2000 °С. Далее технический углерод формуют в гранулы определенного размера и формы и затем обрабатывают газообразными углеводородами при повышенной температуре (b). Образующийся пиролитический углерод отлагается на поверхности первичных глобул технического углерода. После этого проводится стадия активации путем выжигания части углерода при термообработке в окислительной атмосфере в присутствии СО или паров воды (c, d, e, f). В начальной стадии активации преимущественно образуются микropоры размера ~ 1.2 нм. Это результат выгорания наиболее дефектных кластеров пироуглерода, состоящих в среднем из 3 карбеновых слоев. Когда образующиеся поры достигают поверхности частиц технического углерода, начинается преимущественное выгорание именно этих частиц. Этот эффект обусловлен тем, что исходные сажи получены при 1600-1800 °С и имеют более разупорядоченную структуру, чем слои ПУ на их поверхности. При достаточно больших степенях обгара частицы сажи могут выгореть практически полностью с образованием структур типа губчатых. На этой стадии происходит развитие объема пор и удельной поверхности.

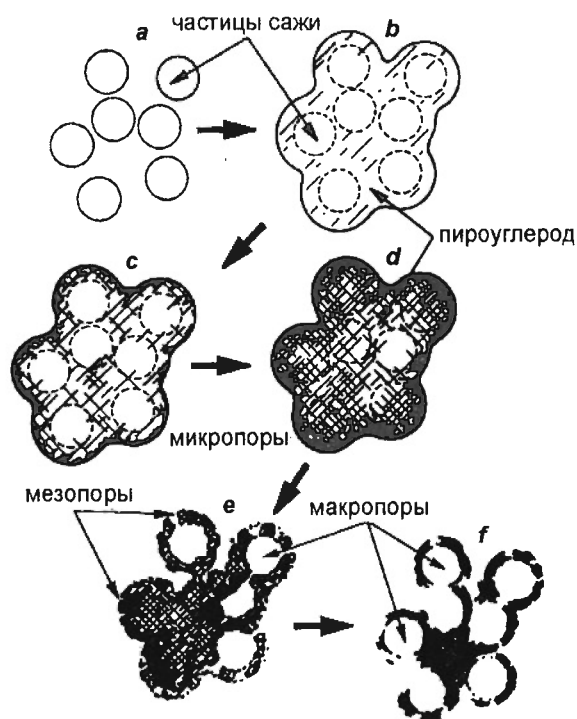


Рисунок 23. Схема формирования пористых углерод – углеродных материалов типа Сибунит.

Таким образом, в результате активации формируется пористая матрица из пиролитического углерода в виде «слепок» от формы глобул исходного технического углерода. Матрица имеет пористую внутреннюю часть и более плотные стенки, обеспечивающие высокую механическую прочность носителя.

В результате удельная поверхность сибунитов может изменяться в диапазоне 1-800 м²/г. В целом методология синтеза сибунитов позволяет изменять их текстурные характеристики практически во всем диапазоне, важном для задач катализа и адсорбции.

Так, выбор дисперсности, условий механической обработки и формовки исходной сажи позволяет варьировать размер макропор в диапазоне 10-10 нм, мезопор в диапазоне 10-10 нм, объем мезопор может направленно регулироваться также количеством осажденного ПУ, степенью активации. Объем микропор с размерами около 1 нм управляется количеством нанесенного ПУ и степенью активации. Все это позволяет рассматривать сибуниты именно как новый класс углеродных пористых материалов широкого назначения. Следует добавить, что по механической прочности сибуниты существенно превосходят подавляющее большинство традиционных АУ.

6.2.8.3. Углерод минеральные носители

В основу разработок новых пористых углеродных композиционных материалов был положен хорошо известный и приносящий большие неприятности факт образования углеродистых («коксовых») отложений на поверхности оксидов и металлов при каталитической переработке различных углеводородов в процессах дегидрирования, крекинга, риформинга, паровой конверсии алкилирования и др. Это приводит к блокировке активной поверхности и дезактивации катализаторов. Громадные усилия разработчиков катализаторов направлены на борьбу как с самим явлением зауглероживания ка-

тализаторов, так и на устранение его последствий. Однако это, изначально казавшееся во всех отношениях отрицательное явление, удалось направить в сторону синтеза очень полезных композиционных углеродсодержащих адсорбентов и носителей со свойствами, которыми не обладают активные угли.

Возможность целенаправленного синтеза таких материалов появилась после раскрытия детальных механизмах образования углеродистых отложений на поверхности различных катализаторов.

В литературе описаны два различных механизма образования углеродистых отложений: по так называемым консекутивному и карбидному механизмам, и, как следствие, две получаемых при этом предельных разновидности каталитического углерода.

♦ *Консекутивный механизм* образования углеродистых отложений реализуется на поверхности оксидных катализаторов, имеющих льюисовские и бренстедовские кислотные центры. Этот механизм представляется как ряд последовательных реакций образования «мономеров уплотнения» и промежуточных продуктов уплотнения на основе полимеризации, конденсации, дегидроциклизации, связывания ароматических колец и обеднения водородом вплоть до графитоподобной структуры.

Примерная схема получения углеродминерального материала на основе данного механизма приведена на рисунке 24.

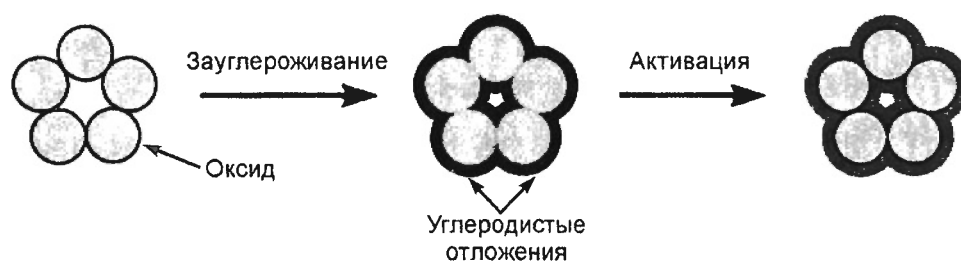


Рисунок 24. Схема формирования углеродминеральных носителей.

В качестве исходной пористой каталитически активной минеральной матрицы обычно используется оксид алюминия. При температурах 500-600 °С исходный оксид обрабатывается различными углеводородами, такими как пропан, бутан, бутадиен. Вначале процесса имеет место островковое отложение продуктов уплотнения, переходящее в полное захлечение поверхности. Профиль распределения углеродистых отложений по радиуса зерна катализатора зависит от условий массопередачи при проведении реакции зауглероживания. В кинетической области кокс равномерно распределяется по радиусу зерна. В диффузионной его содержание убывает от периферии к центру.

После стадии зауглероживания полученный материал обрабатывают в среде водяного пара с целью прививания поверхностных функциональных групп и дополнительного развития пористой структуры. Но в целом пористая структура получаемого продукта определяется и регулируется текстурой исходного оксида.

Основное достоинство углеродминеральных материалов их значительно более высокая механическая прочность и возможность получения мезопористой структуры по сравнению с АУ. В тоже время по величине удельной поверхности они значительно уступают последним. Практическое применение в настоящее время нашли углеродминеральные сорбенты и гемосорбенты для очистки крови марки СУМС. Неплохие перспективы имеет использование данного материала в качестве носителя сулемового катализатора получения хлористого винила гидрохлорированием ацетилена. Данный катализатор по каталитической активности и стабильности превосходит катализатор на лучших образцах активированных углей.

♦ *Механизм «карбидного цикла»* реализуется при разложении углеводородов на поверхности металлов VIII группы подгруппы железа.

Механизм состоит из двух этапов:

1. Химического этапа, включающего в себя каталитическое разложение адсорбированных на активной поверхности металлической частицы до атомов углерода через промежуточные поверхностные карбидоподобные соединения.

2. Физического – миграция образовавшихся атомов углерода путем диффузии через металлическую частицу к центрам кристаллизации графитовой фазы на тыльной стороне этой частицы.

Такой характер протекания процесса образования углеродистых отложений обуславливает их особую, по сравнению с консекитивной схемой, морфологию. Примеры

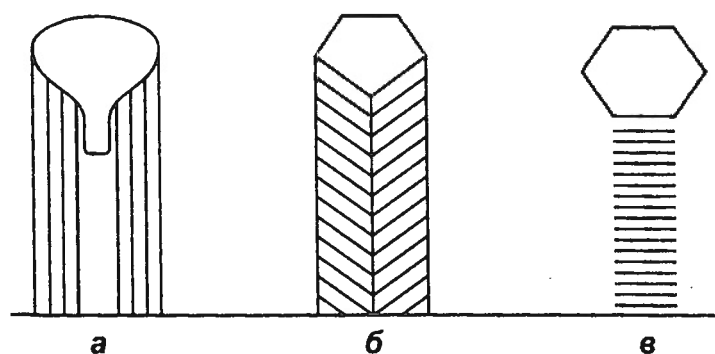


Рисунок 25. Примеры морфологических форм каталитического волокнистого углерода.

различных морфологических структур получаемых углеродистых отложений, названного КВУ – каталитический волокнистый углерод, приведены на рисунке 25. Обычно это волокна или нити, иногда полые внутри. В головной части каждого волокна находится

частица металла. Размер и форма волокон определяется формой и химической природой активных металлических частиц, а также природой используемого углеродсодержащего компонента и температурой каталитической реакции зауглероживания.

Процесс образования нитевидного углерода можно проводить достаточно долго. При этом удастся получить нити длиной в несколько микрон. В процессе образования нити переплетаются в плотный клубок, приобретая форму исходного катализатора, но увеличенную по размеру в десятки раз. Удельная поверхность различных типов КВУ изменяется в диапазоне 100-300 м²/г, объем пор – в диапазоне 0,25-0,70 см³/г при среднем размере пор – 10-15 нм.

Исходный катализатор содержит 70-90% Ni, остальное – оксид алюминия и алюмоникелевая шпинель, образующие фазу «связующего». Роль этих фаз состоит в препятствовании спеканию дисперсных частиц металлического никеля в условиях реакции углеродообразования. Иногда никель модифицируют добавками металлической меди для получения более разнообразных морфологических форм углерода. В целом на один грамм катализатора удастся получить до 150-300 г углерода. Таким образом, новый углеродный материал содержит примесей не более 0,3-0,7 мас.%, по составу соответствующих составу исходного катализатора. По этому показателю КВУ превосходит лучшие образцы активных углей. В качестве исходных углеводородов можно использовать метан и другие дешевые газы, в том числе промышленные газовые углеводородные выбросы.

В настоящее время получен ряд экспериментальных доказательств большой перспективности использования КВУ в качестве адсорбента и носителя ряда катализаторов.

6.2.8.4. Химия поверхности углеродных носителей

Химия поверхности углеродных носителей более разнообразна, чем оксидных. На рисунке 26 приведены основные структурные группировки, которые могут присутствовать в углеродных носителях. Состав и содержание функциональных групп зависят от большого числа факторов, включающих в себя и

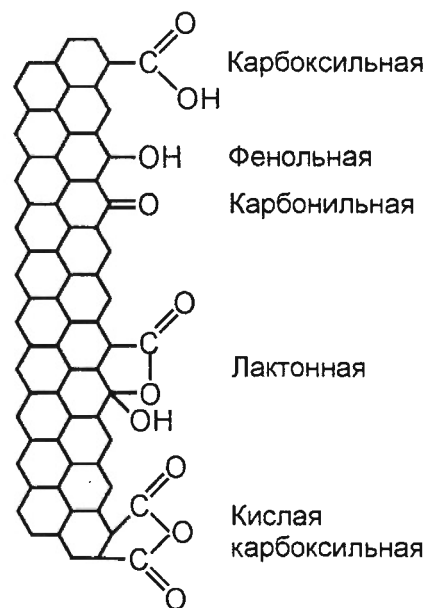


Рисунок 26. Схематическое представление функциональных групп на поверхности углеродных носителей.

состав исходного материала, условий его получения и условий активации. В целом общая концентрация поверхностных кислородных групп увеличивается при активации в окислительной среде и уменьшается при прокаливании в инертной среде.

6.2.9. Стекловолоконистые носители

В настоящее время большой интерес вызывают принципиально новые каталитические системы на основе стекловолоконистых носителей. Такие системы имеют ряд превосходящих свойств над катализаторами традиционных каталитических форм (гранулами, кольцами или блоками) по технологии получения, условиям эксплуатации, степени использования. К числу таких свойств относятся:

- *Снижение производственных издержек и капитальных затрат.*

Крупномасштабное производство стеклотканых катализаторов не требует значительных капиталовложений, поскольку может быть реализовано на базе уже действующих технологических линий на предприятиях по производству стекловолоконистых изделий, при этом использует в качестве сырьевой основы стекловолокна и стеклоткани – дешевые по сравнению с традиционными керамическими носителями материалы

- *Увеличение каталитической активности.*

Стеклотканые катализаторы обладают экстремально высокой каталитической активностью и легко управляемой селективностью. Эти качества обусловлены неравновесностью фазового состояния аморфной матрицы стекловолокна, что переводит данные каталитические материалы на уровень качественно нового класса катализаторов.

- *Упрощение эксплуатации.*

Стеклотканые катализаторы позволяют осуществить высокоэффективный дизайн каталитического реактора, в частности, перейти от громоздких схем насыпного гранулированного катализатора к кассетным легко и быстро инсталлируемым и демонтируемым без останова процесса каталитическим «картриджам».

К настоящему времени экспериментально определены следующие перспективные сферы использования стеклотканых катализаторов:

- Каталитическая очистка газовых промышленных выхлопов от органических примесей, СО, оксидов азота.
- Гидрирование углеводородов.
- Гидрирование нитроароматических углеводородов, в частности, с целью ути-

лизации взрывчатых веществ.

- Селективное гидрирование ацетиленовых примесей в синтез-газе на производствах олефинов и мономеров синтетического каучука.
- Гидрирование натуральных масел и жиров в производствах саломасов (марга-риновая промышленность и производство технических твердых жиров).
- Конверсия природного газа.
- Производство серной кислоты.
- Очистка вод от нитрат-нитритных загрязнений.
- Каталитическое азотирование сталей и сплавов.

Получение стекловолоконистых носителей состоит из следующих основных стадий:

- выплавка стекловолокна;
- вытягивание нитей;
- плетение стеклоткани различной формы и размера;
- выщелачивание стекловолокна.

Существуют разные методы изготовления стекловолокна. Одной из наиболее эффективных и распространенных является технология изготовления волокна из кварцевого стекла, полученного по методу химического осаждения на внутренней поверхности кварцевой трубки из газовой смеси тетрахлорида кремния SiCl_4 и кислорода. При нагревании газовой смеси до высоких температур (вплоть до $1500\text{ }^\circ\text{C}$) в результате химической реакции осаждается чистый кварц SiO_2 . В газовую смесь можно добавлять примеси других металлов, тем самым регулирую химический состав будущего стекловолокна. Такой метод изготовления позволяет обеспечить однородное распределение примесей в структуре оксида кремния. После завершения процесса осаждения полученную массу прогревают до

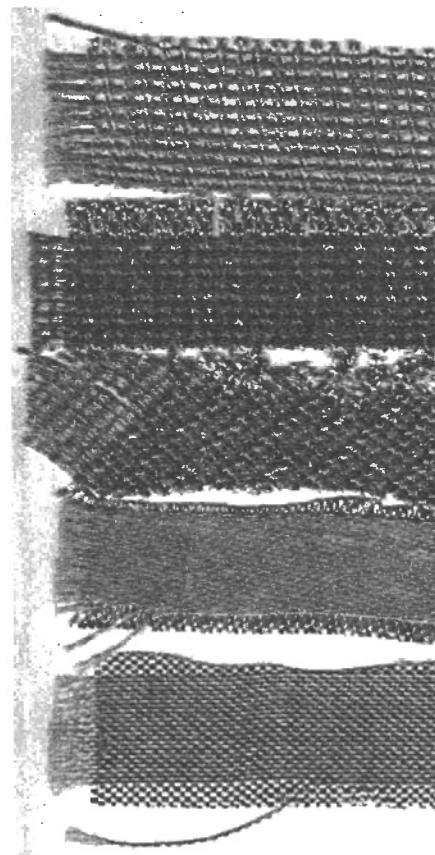


Рисунок 27. Стеклотканые материалы различного плетения.

размягчения и в специальных устройствах проводят вытяжку нитей, из которых затем плетут стеклоткань. Образцы такой ткани приведены на рисунке 27.

Полученные стеклянные нити не обладают развитой поверхностью и высокой пористостью, что затрудняет их применение в катализе. Для увеличения удельной поверхности волокон из них выщелачивают некремнеземные компоненты, например, щелочные и щелочноземельные металлы. Выщелачивание натрий-силикатных тканей проводится разбавленным раствором HNO_3 при различных температурах. При действии кислоты происходит растворение некремнеземных микрофаз с образованием микропор соответствующего размера. При выщелачивании в результате катионного обмена $\text{Si}-\text{ONa} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Si}-\text{OH} + \text{Na}^+$ все катионы Na^+ в структуре стекла заменяются протонами. Вследствие значительно меньшего размера протонов в местах нахождения оста-

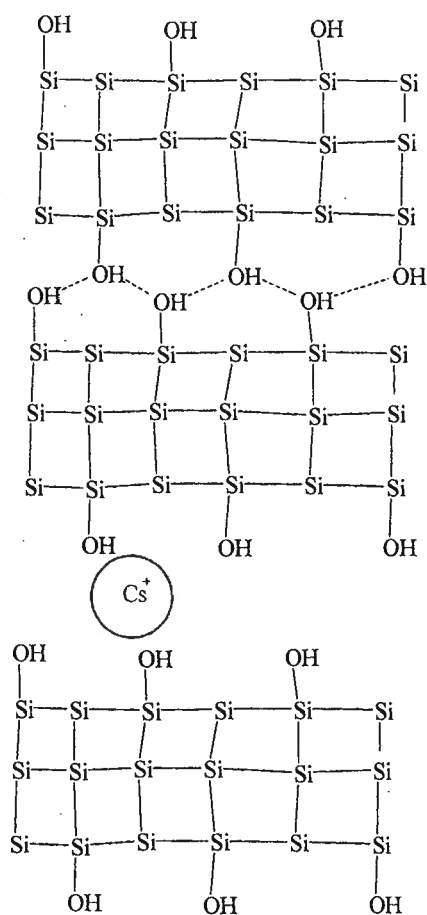


Рисунок 28. Схематическое представление молекулярной структуры выщелоченных силикатных стекловолокон по данным ^{29}Si , ^1H ЯМР, ИКС, РФЭС и др.

ются пустоты соизмеримого размера. Процесс начинается с внешней поверхности и при сравнительно малом диаметре используемых волокон, полное выщелачивание достигается легко и быстро. Фронт растворения перемещается к более глубоко расположенным катионам, и встречные диффузионные потоки катионов и протонов формируют каналы, соединяющие пустоты, распространяющиеся от поверхности к центру и разделенные стенками из нерастворимого в кислоте кремнезема. На макроуровне каналы и кремнекислородные слои могут иметь сложную нерегулярную геометрическую форму: перекручиваться, прерываться, менять толщину вследствие сшивки соседних слоёв. При высоких степенях выщелачивания образуется матрица, соответствующая по химическому составу SiO_2 , но существенно отличающаяся от традиционных силикагелей по строению и некоторым свойствам. Схематическое представление молекулярной структуры выщелоченных силикатных

стекловолокон по данным ^{29}Si , ^1H ЯМР, ИКС, РФЭС и др. методов приведено на рисунке 28. Слои из 3-4 кремнекислородных тетраэдров перемежаются очень узкими межслоевыми полостями, в которых присутствует большое количество ОН-групп. Два соседних кремнекислородных слоя прочно связаны водородными связями. Прокаливание материала при температуре 550 °С приводит к удалению воды и сшивке двух слоев в одно целое.

Экспериментально установлена возможность проникновения в объем волокна сравнительно крупных по размеру катионов цезия при интеркаляции в межслоевые пространства крупных катионов с раздвижением слоев. Это свойство стекловолоконистых носителей обеспечивает получение на их основе целого ряда нанесенных металлических катализаторов: **Pt, Pd, Ag, Co, Fe**.

6.2.10. Керометаллы (керметы)

Керометаллы (керметы) – композиционные материалы, содержащие один или несколько металлов в комбинации с одной или несколькими керамическими фазами.

Свойства керметов являются промежуточными между свойствами:

- пористых металлов, получаемых *методами порошковой металлургии* и обладающих высокой механической прочностью, пластичностью, теплопроводностью, электропроводностью;
- высокодисперсной пористой оксидной керамики, имеющей высокую термическую и химическую стойкость, высокую твердость.

Наибольший интерес при приготовлении катализаторов представляют керметы на основе металлического алюминия и оксида алюминия – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Метод синтеза $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ кермета основан на гидротермальной обработке порошкообразной алюминиевой шихты, помещенной в ячейку специального формовочного устройства. Схема гидротермального синтеза приведена на рисунке 29.

При гидротермальной обработке шихты последовательно протекают следующие процессы:

- Химическое взаимодействие металлического алюминия с парами воды с образованием гидроксидной алюминиевой фазы псевдобемитной структуры;
- Увеличение объема шихты в замкнутом пространстве;
- Возникновение эффекта самозапрессовки.

В результате получаемый кермет приобретает форму ячейки формовочного устройства

и обладает высокой механической прочностью.

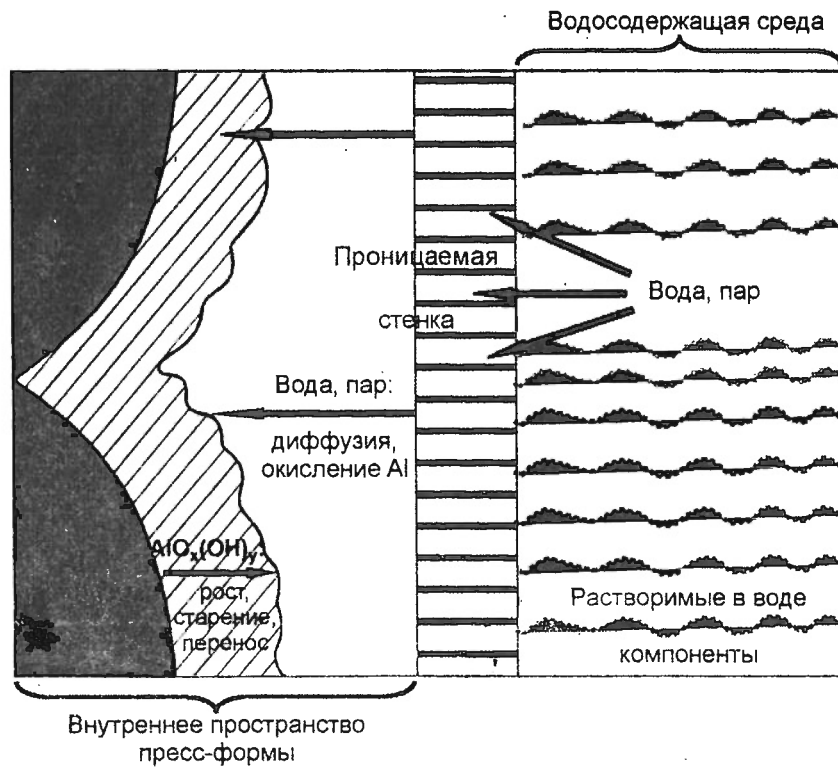
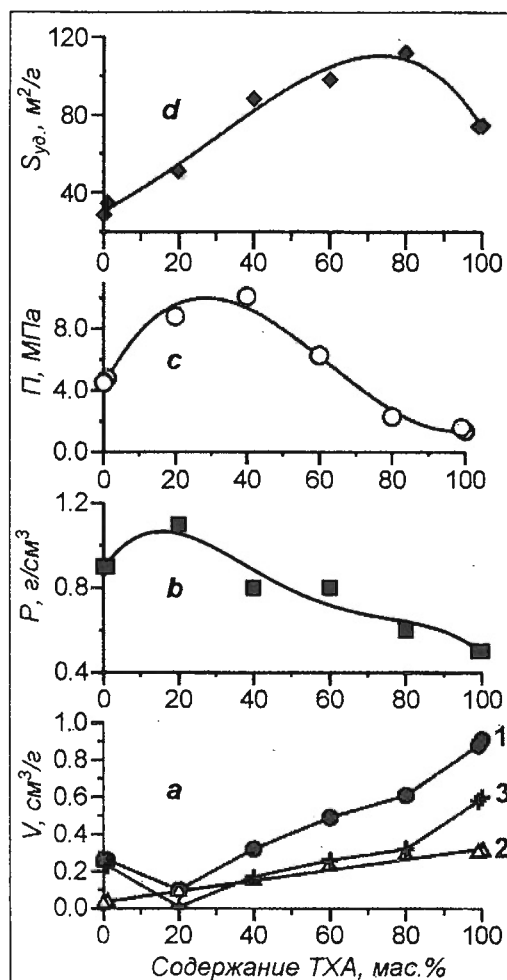


Рисунок 29. Схема гидротермального синтеза.

Синтезируемые методом ГТО и последующей термической обработки Al_2O_3/Al керметы обладают рядом особых физико-химических свойств, получение которых невозможно ни одним из существующих коллоидно-химических методов формирования пористых тел. По текстурным свойствам данные керметы можно отнести к классу материалов промежуточному между традиционной оксидной **высокопористой керамикой** и пеноматериалами. В зависимости от дисперсности исходного порошка металлического алюминия, плотности засыпки и условий ГТО можно получить материал с различным распределением мезо- и макропор.

Рисунок 30. Зависимость
a – объема пор
 (1 – общий объем,
 2 – объем мезопор < 0.1 мкм,
 3 – объем макропор),
b – насыпного веса,
c – прочности на раздавливание и
d – удельной поверхности;
 Al₂O₃/Al керметов от содержания продукта
 ТХА в исходной шихте.



Существенно снизить стоимость получаемого кермета удастся при частичной замене в исходной шихте порошка металлического алюминия на продукт *термохимической активации гиббсита*, который в условиях синтеза легко регидратируется в гидроксидную фазу псевдобемита.

Помимо снижения стоимости к числу преимуществ данного подхода следует отнести:

- Повышения механической прочности носителя;
- Получение носителя с заданным фазовым составом оксидной фазы и бидисперсной пористой структурой.

В качестве иллюстрации на рисунке 30 представлены зависимости текстурно-механических характеристик керметов от содержания продукта ТХА в исходной шихте.

6.2.11. Носители на основе солей. Хлорид магния

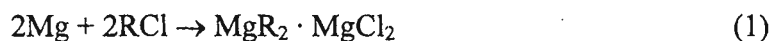
Соли различных металлов находят очень узкое применение в качестве носителей из-за их низкой механической прочности и удельной поверхности. Исключение составляют фторид и хлорид магния – MgF_2 и $MgCl_2$. Фторид магния используется в качестве носителя для хром, цинк, железосодержащих катализаторов процессов фторирования различных органических соединений. Однако особенность этого носителя в том, что достаточно редко готовят заранее, а он формируется при обработке жидким или при повышенной температуре газообразным фтористым водородом пасты, состоящей из смешанных солей магния и активных компонентов катализатора.

Иначе обстоит дело с хлоридом магния, который является одним из эффективных носителей для получения $TiCl_4/MgCl_2$ катализатора полимеризации этилена или пропилена. Хорошо известно, что на воздухе хлорид магния интенсивно взаимодействует с парами воды и образует грубодисперсные кристаллические кристаллогидраты. В тоже время для получения эффективного катализатора необходимо использовать безводный высокодисперсный хлорид магния с наличием определенных хлоридных вакансий для закрепления $TiCl_4$. В этой связи синтез носителя проводят из органических сред, а термическую обработку и хранение носителя проводят в условиях, исключающих контакта с парами воды.

В научной литературе описано множество различных методик. Остановимся на двух, наиболее распространенных.

Достаточно простой способ получения безводного $MgCl_2$ заключается в разложении несольватированных алкилмагниихалогенидов галоидным алкилом.

Несольватированные алкилмагниихалогениды получают взаимодействием металлического магния с галоидным алкилом в углеводородном растворителе (Гриньяровский синтез):



Образование $MgCl_2$ происходит при взаимодействии алкилмагниихалогенидов с хлорсодержащим соединением:



Безводный $MgCl_2$, получаемый по этому методу, содержит в качестве побочного продукта примерно 5 – 15% весовых трудноудаляемого полимерного органического остатка. Важной особенностью этого носителя является разупорядоченная, близкая к

рентгеноаморфной, кристаллическая структура. Было показано, что для синтеза безводного $MgCl_2$ наиболее пригодным является *n* – бутилхлорид. Поверхность хлорида магния, полученного с использованием *n* – бутилхлорида и органических хлоридов CH_nCl_{4-n} , составляет 40-60 м²/г. При промывке носителя горячим гексаном поверхность возрастает (с 50 до 98 м²/г).

В качестве исходного компонента для получения $MgCl_2$ могут быть использованы так же растворы несольватированных магнийалюминийалкильных комплексов общей формулы $MgBu_2 \cdot nAlR_3$, получаемых взаимодействием несольватированного бутилмагнийхлорида с раствором алюминийорганического соединения.

Синтез носителя проводят в три стадии. На первой стадии получают несольватированный магний хлорид по реакции 1. На второй стадии бутилмагнийхлорид обрабатывают раствором алюминийорганического соединения. При этом образуется раствор магнийалкильного комплекса (МАК) и осадок $MgCl_2$:



Далее раствор МАК отделяют от хлорида магния и проводят взаимодействие МАК с четыреххлористым кремнием:



В результате получают носитель, состоящий из безводного высокодисперсного $MgCl_2$ с примесью соединений Al и Si. $MgCl_2$ -носитель, полученный по этому методу, обладает высокой поверхностью (200-300 м²/г). Недостатком такого носителя является широкое распределение частиц по размерам и низкий насыпной вес, что весьма существенно для процесса полимеризации.

ЧАСТЬ 2

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДОВ
ПРИГОТОВЛЕНИЯ**

7. Приготовления катализаторов методами осаждения

При синтезе катализаторов и носителей корпускулярной природы основной задачей является получение дисперсных первичных частиц. В разделе 4.1. было показано, что существуют два общих метода получения свобододисперсных систем:

- конденсация;
- диспергирование.

С использованием этих методов получают золи, суспензии и порошки, являющиеся промежуточными продуктами при приготовлении катализаторов.

Конденсация это образование гетерогенной дисперсной системы из гомогенной в результате ассоциации молекул, атомов или ионов в агрегаты.

Под **диспергированием** понимают дробление и измельчение веществ. Обычно диспергирование применяется в качестве дополнительной операции при подготовке исходных веществ в различных методах приготовления катализаторов и редко является самостоятельным методом приготовления.

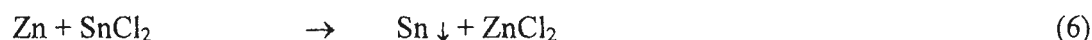
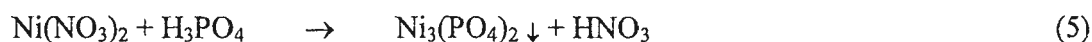
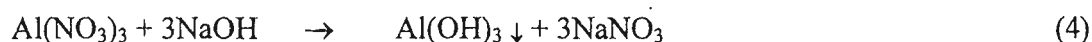
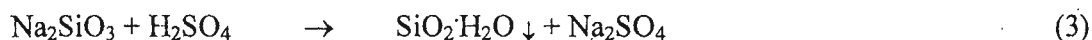
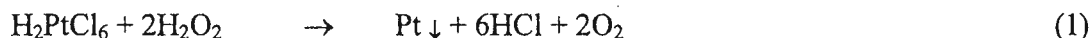
Получение дисперсных веществ методом конденсации может осуществляться из газовой и жидкой фазы. Из газовой фазы синтезируют порошки SiO_2 и TiO_2 путем парофазного гидролиза или окисления соответствующих тетрахлоридов, получают сажу при пиролизе углеводородов, готовят металлические порошки при разложении летучих карбониллов $\text{M}_x(\text{CO})_4$ и т.п. Из жидкой фазы дисперсные материалы получают **методом осаждения**. В этой связи *метод осаждения из растворов следует рассматривать как частный случай конденсационных методов получения дисперсных материалов в виде порошков и суспензий.*

Осаждение из растворов является одним из распространенных методов получения катализаторов, так как на стадиях осаждения удается достаточно надежно регулировать химический и фазовый состав, дисперсность и морфологию промежуточных продуктов, из которых при последующих соответствующих термообработках получают готовые каталитические системы. Однако метод осаждения в промышленности используется не только для приготовления катализаторов. С помощью этого метода получают пигменты, соли, порошки металлов и тп.

В принципе осаждение из растворов может быть осуществлено двумя способами:

- с помощью упаривания раствора;
- за счет понижения растворимости растворенного компонента.

Растворимость в свою очередь уменьшают заменой (частичной) растворителя или переводом компонента в менее растворимое соединение с помощью различных химических реакций восстановления, окисления, гидролиза, нейтрализации, обмена и других, например:



Все приведенные выше реакции в той или иной степени используются при приготовлении различных катализаторов. Однако наибольшее распространение нашли реакции получения осадков гидроксидов и в меньшей степени солей. В качестве примера осаждения солей следует отметить получение кальций-никель-фосфатного катализатора (КНФ) для процесса дегидрирования C_4 - C_5 олефинов, фосфор-молибденового катализатора парциального окисления углеводородов, сложные цирконий-фосфатные катализаторы дегидратации спиртов, парциального и глубокого окисления углеводородов.

Метод осаждения является достаточно универсальным. Он применяется для синтеза как однокомпонентных, так и многокомпонентных каталитических систем, в том числе принадлежащих к классу нанесенных катализаторов. К недостаткам метода можно отнести использование агрессивных реагентов: кислот и оснований, и наличие большого количества сточных вод и вредных выбросов, которые необходимо утилизировать.

7.1. Технологические аспекты метода осаждения

7.1.1. Основные стадии метода

На рисунке 31 схематично представлены основные технологические операции и стадии получения катализаторов с использованием метода осаждения. Для данного метода характерны стадии 2-5, в значительной степени определяющие свойства готового продукта, остальные являются более менее общими и для других методов приготовления. Хотя на схеме стадии осаждения и старения разделены между собой, на практике очень часто их проводят в одном и том же аппарате. Различия в маршрутах с индексами «а» и «б», обусловлены способностью осадков к формованию. По маршруту «а» фор-

муют пластичные пасты. Плохо формируемые, хорошо окристаллизованные осадки, как правило, гранулируют методом таблетирования порошков. Для этой цели катализаторы после стадии прокаливания измельчают до тонкодисперсного состояния.

По приведенной на рис. 31 технологической схеме можно получать как оксидные, так и металлические катализаторы. В последнем случае после стадии прокаливания следует стадия высокотемпературного восстановления.

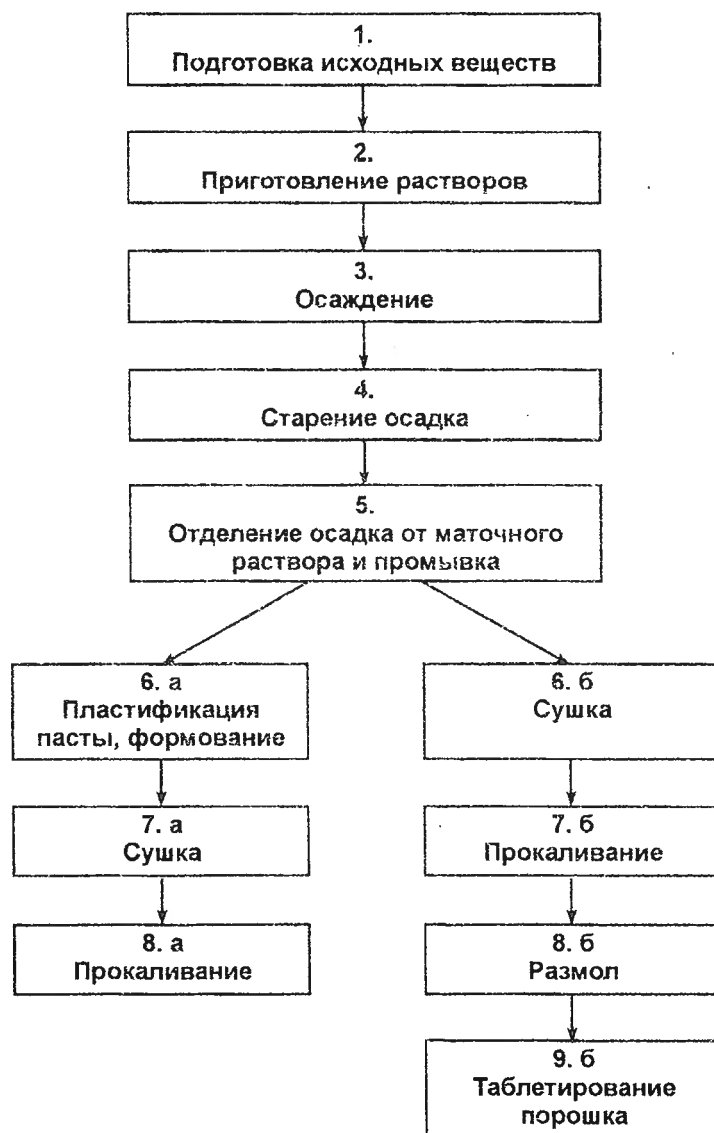


Рисунок 31. Схема получения катализаторов методом осаждения.

7.1.2. Основные параметры и факторы осаждения

Свойства получаемых осадков (фазовый состав, дисперсность, морфология частиц, пористость) зависят от целого ряда технологических параметров осаждения и старения. В таблице 4 приведены основные параметры, которые можно регулировать в процессе осаждения, и основные характеристики осадков, на которые главным образом

вливают эти параметры.

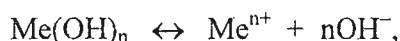
Таблица 4. Зависимость свойств осадков от основных параметров осаждения.

| | Параметры процесса осаждения | Характеристики осадка, особенности процесса |
|-----|---|--|
| 1. | Концентрация и состав исходного раствора | Фазовый и химический состав, чистота, скорость осаждения |
| 2. | pH осаждения и старения | Фазовый состав, кристалличность, дисперсность, морфология, текстура, глубина осаждения |
| 3. | Природа аниона осаждаемого вещества | Фазовый состав, чистота, текстурные свойства |
| 4. | Осадитель | Направление процесса, морфология, дисперсность, текстура, чистота |
| 5. | Растворитель | Кристалличность, морфология |
| 6. | Температура | Фазовый состав, размер частиц, текстурные свойства |
| 7. | Добавки: ПАВ, темплаты | Фазовый состав, морфология, текстурные свойства |
| 8. | Пересыщение | Размер частиц, скорость осаждения |
| 9. | Время старения осадка | Размер частиц, текстурные характеристики |
| 10. | Способ осаждения: <ul style="list-style-type: none"> • осаждение из гомогенной среды, • при переменном и постоянном pH, • в периодическом и непрерывном режимах) | Фазовый и химический состав, однородность осадков, морфология, дисперсность |
| 11. | Скорость перемешивания | Состав, однородность |

В принципе, регулируя параметры осаждения можно достаточно надежно управлять свойствами получаемых осадков. Вопрос заключается только в том, какой именно параметр или их совокупность и в каком направлении необходимо менять, чтобы получить конкретную каталитическую систему с заданными свойствами. До середины двадцатого века в теоретическом плане такая задача казалась практически неразрешимой, несмотря на достаточно высокий уровень развития коллоидной химии в те годы. Поэтому исследования велись по интенсивному пути: для каждой конкретной системы детально изучалась зависимость характеристик получаемых осадков от различных параметров осаждения. По результатам этих исследований было опубликовано громадное количество исследований, обобщенных в различных обзорах и монографиях. Однако рассмотрение влияния различных факторов на свойства осадков оказалось не достаточно продуктивным и предсказательным, поскольку осадки в значительной степени различаются не только по своему химическому и фазовому составу, но по растворимости

и по способности к кристаллизации под маточным раствором. Например, рН осаждения напрямую контролирует степень пересыщения раствора и определяет граничные условия начала и окончания осаждения. По этой причине данный параметр можно считать одним из критических факторов процесса осаждения.

Величину рН, соответствующую началу осаждения гидроксида, можно рассчитать исходя из значений их произведений растворимости. Равновесие между гидроксидом и находящимися в растворе ионами, его образующими можно записать в виде



а константу равновесия, с учетом того, что активность твердого компонента равна единице, – как

$$K = a_{\text{Me}^{n+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^n$$

или в приближении идеального раствора

$$K = [\text{Me}^{n+}][\text{OH}^-]^n.$$

Как известно, константа равновесия такого процесса называется *произведением растворимости* K_L .

Для выпадения гидроксида в осадок необходимо выполнение неравенства

$$[\text{Me}^{n+}][\text{OH}^-]^n > K_L$$

или

$$\lg[\text{Me}^{n+}] + n\lg[\text{OH}^-] > \lg K_L.$$

Заменяя $\lg[\text{OH}^-]$ на $\lg K_w + \lg[\text{H}^+] = 14 + \text{pH}$, получим условие осаждения

$$\text{pH} > 14 + (1/n) \lg K_L - (1/n) \lg[\text{Me}^{n+}].$$

Нетрудно заметить, что начало рН осаждения определяется произведением растворимости соответствующего гидроксида и концентрацией осаждаемой соли. Значения произведений растворимости и значения рН осаждения некоторых гидроксидов металлов приведены в таблице 5. Следует отметить, что полученные расчетные значения рН могут несколько отличаться от экспериментальных величин, т.к. данные по произведениям растворимости в различных справочниках для некоторых гидроксидов существенно отличаются. Кроме того, экспериментальные значения рН зависят так же от природы аниона осаждаемой соли. Это связано со склонностью ряда катионов металлов образовывать в процессе осаждения основные соли. В наибольшей степени тенденция образования основных солей присуща для ионов SO_4^{2-} и Cl^- .

Однако одного знания рН начала осаждения не достаточно для того, чтобы заранее предсказать, не проведя специальных экспериментов, как изменение величины рН в пре-

делах существования осадка гидроксида, повлияет на скорость его кристаллизации, фазовый состав, дисперсность, морфологию и другие текстурные характеристики осадка.

Наибольшего прогресса в области управления процессом осаждения удалось достигнуть, когда были раскрыты механизмы образования осадков, начиная с наиболее ранних стадий их формирования. Далее мы более подробно остановимся на этом вопросе. Но вначале рассмотрим основные технологические варианты метода осаждения, применяемые при приготовлении катализаторов.

Таблица 5. Произведения растворимости (18-25 °С) и значения рН осаждения различных гидроксидов металлов¹⁾

| Гидроксид | K _L | Значения рН | | | | |
|-------------------------------------|---|--|----------|--|---|--|
| | | Начала осаждения Расчет / эксперимент | | Практически полного осаждения (остаточная концентрация меньше 10 ⁻⁵ М) | Начала рас- творения (осаждение перестает быть пол- ным) | Полного растворе- ния вы- павшего осадка |
| | | 1М | 0.01М | | | |
| Ca(OH) ₂ | 6,5·10 ⁻⁶ | 11,4 | 12,4 | | — | — |
| Mg(OH) ₂ | 6,0·10 ⁻¹⁰ — свежий осадок | 9,4 | 10,4 | 12,4 | — | — |
| Mn((OH) ₂ | 1,9·10 ⁻¹³ | 7,8 | 8,6 | 10,4 | 14 | — |
| Zn(OH) ₂ | 1,4·10 ⁻¹⁷ | 5,57/5,4 | 6,57/6,4 | 8,0 | 10,5 | 12-13 |
| Cd(OH) ₂ | 2,2·10 ⁻¹⁴ | 7,1/7,2 | 8,1/8,2 | 9,7 | 13,7 | — |
| Ni(OH) ₂ | 2,0·10 ⁻¹⁵ — свежий осадок 6,3·10 ⁻¹⁸ — после старения | 6,65/6,7 | 7,65/7,7 | 9,5 | 13,2 | — |
| Cu(OH) ₂ | 2,2·10 ⁻²⁰ | 4,17/4,2 | 5,17/6,2 | 7,1 | 14 | — |
| Sn(OH) ₂ | 6,3·10 ⁻²⁷ | 0,9/0,9 | 1,9/2,1 | 4,7 | 10 | 13,5 |
| In(OH) ₃ | 1,2·10 ⁻³³ | 3,0/2,99 | 3,67/3,6 | 4,6 | 11 | — |
| Cr(OH) ₃ | 6,3·10 ⁻³¹ | 3,93/4,0 | 4,6/4,7 | 6,8 | 9,4 | 12-13 |
| Al(OH) ₃ | 5,1·10 ⁻³³ | 3,23/3,3 | 3,9/4,0 | 5,2 | 7,8* | 10,8* |
| FeOOH | 6,3·10 ⁻³⁸ | 1,6/1,5 | 2,27/2,3 | 4,1 | 14 | — |
| TiO(OH) ₂ | 6,3·10 ⁻⁵² | 1,2/0 | 1,7/0,5 | 2,0 | — | — |
| SnO ₂ ·nH ₂ O | 1·10 ⁻⁵⁷ | 0 | 0,5 | 1 | 13 | 14 |
| ZrO ₂ ·nH ₂ O | 7,9·10 ⁻⁵⁵ | 0,5/1,7 | 1/2,7 | 4,2 | — | — |

*) Справочные значения рН начала и полного растворения осадка гидроксида алюминия не совпадают с современными экспериментальными исследованиями.

¹ Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М: Химия, 1989. - 448 с.

7.1.3. Способы осаждения

Осаждение можно производить различными способами: из гомогенной среды, в периодическом и непрерывном режиме, при переменном и постоянном pH.

7.1.3.1. Осаждение из гомогенной среды

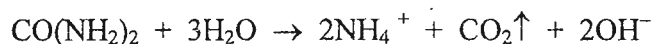
При осаждении из гомогенной среды осадитель не добавляется в систему. Метод основан на постепенном выделении осадителя при разложении вещества, находящегося непосредственно в растворе, содержащем осаждаемый компонент.

Способ используется в том случае, когда необходимо:

- получить кристаллы совершенной формы;
- провести осаждение в порах носителя, так называемый метод «*deposition precipitation*» или нанесение – осаждение;
- совместить или провести стадию осаждения (гелеобразования) позже стадии формирования сферических гранул.

В качестве примера метода осаждения можно рассмотреть получение осадка гидроксида магния при взаимодействии $MgCl_2$ с $Ba(HS)_2$. При смешении этих растворов при комнатной температуре осадка не образуется, а при нагревании смеси происходит гидролиз $Ba(HS)_2$ с удалением H_2S и возрастанием концентрации OH^- в растворе. При этом становится возможным образование осадка $Mg(OH)_2$.

Более широкое применение в качестве агента, генерирующего OH^- группы, получила мочеви́на (карбамид). При нагревании водного раствора до температуры выше $70\text{ }^\circ\text{C}$ она разлагается с выделением аммиака, диоксида углерода с одновременным повышением pH раствора по схеме:



Вследствие того, что образование OH^- происходит равномерно во всем объеме, что легко достигается простым перемешиванием, то и образование осадка так же происходит во всем реакционном объеме. Это позволяет избежать локальных пересыщений и неоднородности осадка. Мочевину очень удобно использовать при приготовлении нанесенных катализаторов методом «*deposition – precipitation*» при гомогенном осаждении наносимого вещества в порах носителя.

Для получения сферического оксида (гидроксида) алюминия методом жидкостного формирования в качестве гелеобразующего агента используют гексаметиленetetрамин,

который добавляют в водный коллоидный раствор золя гидроксида алюминия. Получившуюся смесь прокапывают через нагретую масляную ванну для формирования сферических частиц. При нагревании гексаметиленetetрамин (уротропин) разлагается с выделением аммиака и ОН-групп, что приводит к процессу гелеобразования в сферических частицах, т.е. в этом случае стадии осаждения и формирования сферических гранул протекают одновременно. Данный способ используется в промышленности при получении сферического алюмооксидного носителя для Pt/Al₂O₃ катализатора риформинга.

7.1.3.2. Осаждение в периодическом и непрерывном режимах

Эти методы широко используются при приготовлении катализаторов и носителей как в лабораторных условиях, так и в промышленности. В рамках этих методов процесс можно проводить как при переменном, так и при постоянном рН суспензии.

Осаждение в периодическом режиме при переменном рН производится при постепенном добавлении одного компонента в раствор другого (рис. 32, А). В течение процесса происходит изменение всех основных параметров системы: увеличивается или уменьшается рН в зависимости от последовательности сливания реагентов, меняется соотношение компонентов, увеличивается концентрация осадка в маточном растворе, меняется время пребывания (старения) осадка под маточным раствором. В том случае, если состав осадка и степень его дисперсности существенно зависят от рН осаждения и времени старения, то получаемый по этому способу *продукт является смесью осадков различного состава и дисперсности*. Преимуществом данного метода является его простота и возможность достигнуть количественного осаждения, если взять вещества в соответствии со стехиометрией химической реакции.

Осаждение при *постоянном рН* осуществляется путем одновременного сливания реагентов в реактор при интенсивном перемешивании. Его можно проводить в периодическом и непрерывном режиме (рис. 32, Б, В). В первом варианте постоянно только значение рН, а концентрация осадка и время его старения изменяется. Данный способ применим для осадков, состав которых *не существенно меняется за время осаждения*. Во втором варианте все параметры системы и, следовательно, состав осадка сохраняется постоянным в течение всего времени осаждения.

При осаждении в периодическом режиме технологически очень трудно достичь постоянства рН в первые минуты осаждения. Только после накопления определенного количества суспензии она начинает выполнять роль своеобразного буфера. Если чувст-

вительность характеристик осадка к рН очень велика, то применяют специальные буферные растворы. Причем выбор буфера достаточно сложен, т.к. компоненты буфера не должны адсорбироваться на будущем катализаторе и отравлять его активные центры. При осаждении в непрерывном режиме легко удастся решить и эту проблему. Первые порции суспензии до достижения постоянства рН не используются для приготовления катализатора. Время пребывания осадка под маточным раствором в этом способе постоянно. Оно определяется склонностью осадка к старению и регулируется скоростями слива реагентов и отвода суспензии. В литературе можно найти не мало примеров, показывающих, как переход от периодического осаждения к непрерывному позволяет существенно повысить качество и воспроизводимость получаемых катализаторов.

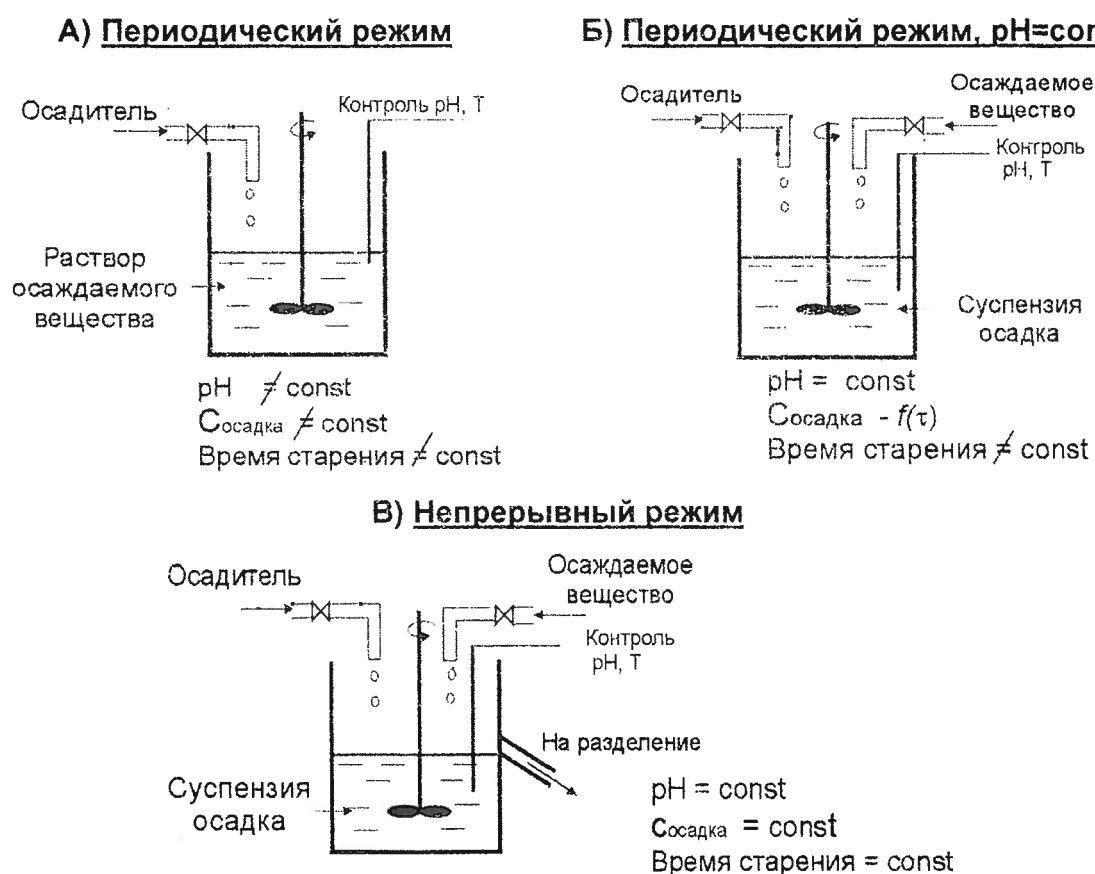


Рисунок 32. Схематическое изображение способов осаждения в периодическом (А, Б) и непрерывном (В) режимах при переменном (А) и постоянном (Б, В) рН.

7.2. Механизмы формирования гидроксидов

7.2.1. Стадийная схема формирования гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении

Более двадцати лет назад на основании обобщения накопленного экспериментального материала Дзисько В.А. с соавторами предложила стадийную схему формирования гидроксидов. Из приведенной на рисунке 33 схемы видно, что независимо от природы получаемых гидроксидов первые стадии их образования являются общими. При увеличении рН среды путем добавления к раствору соли щелочного осадителя (или уменьшении рН при добавлении кислоты к алюминатам или силикатам щелочных металлов) первой стадией процесса является гидролиз. Гидролиз всегда протекает во времени. Продукты гидролиза могут подвергаться полимеризации и конденсации с образованием относительно устойчивых частиц золя, которые можно рассматривать как первичные элементы (частицы) осадка. Отличия состоят в наличии или отсутствии стадии полимеризации при формировании некоторых гидроксидов. Экспериментально установлено, что эта стадия присуща для гидроксидов со степенью окисления катионов $n > 2+$ (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}). Для гидроксидов с $n < 2+$ типично образование моно- и биядерных комплексов (Ag^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{2+}). Исключение из этого правила наблюдается для растворов Cu^{2+} : в зависимости от рН раствора в них могут образовываться как моноядерные так и полиядерные комплексы.

Для установления равновесия в некоторых системах, в которых протекают последовательно процессы гидролиза, полимеризации и конденсации, иногда требуются десятки часов. По этой причине состав растворов до стадии коагуляции может быть достаточно неоднороден. Здесь важно обратить внимание на экспериментально обнаруженный факт. Наличие в осадках продуктов неполного гидролиза (основных или кислых солей) может приводить в ряде случаев к существенному снижению величины удельной поверхности.

Регулирование скоростей отмеченных выше стадий, а, следовательно, и состава растворов можно осуществлять путем изменения рН, температуры, природы аниона осаждаемой соли, природы осадителя, концентрации раствора, последовательности сливания реагентов и др.

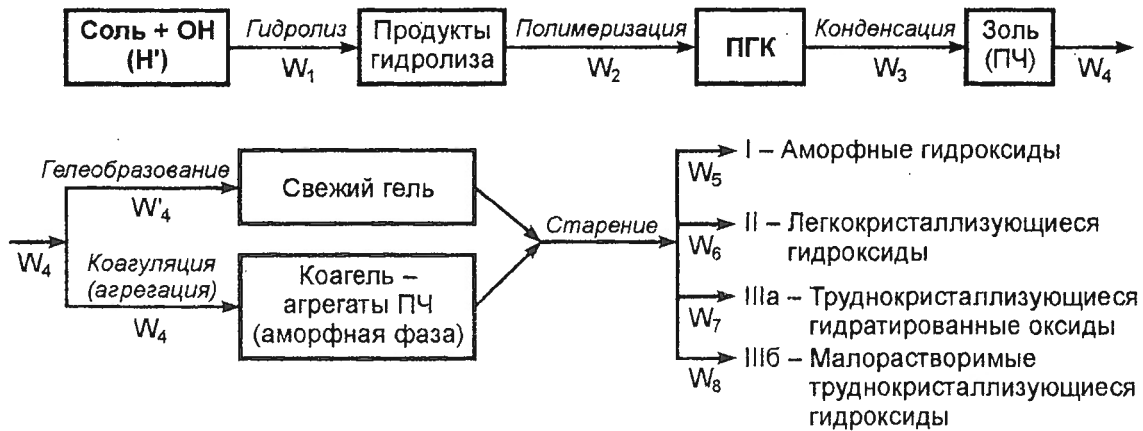
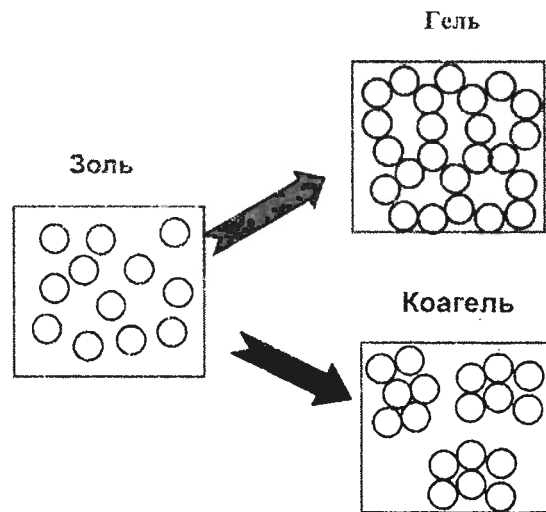


Рисунок 33. Стадийный механизм формирования гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении

Образовавшиеся частицы золя гидроксида со временем теряют агрегативную устойчивость и **коагулируют**. В зависимости от условий может происходить **гелеобразование** или образование **коагеля**. Схема образования геля и коагеля приведена на рисунке 34. Направление процесса в сторону образования геля или коагеля определяется различиями в **скоростях гидролиза (V_z)** и **коагуляции ($V_{коаг.}$)**.

Рисунок 34. Схематическое изображение образования геля и коагеля из золя.



При $V_z \gg V_{коаг.}$ – последовательно протекают стадии гидролиза, образования золя и **гелеобразования**. Необходимым условием для формирования геля является использование в качестве осадителя сильного *гидролизующего реагента*, но *слабого коагулятора*. Образование геля представляет собой связывание отдельных частиц в разветвленные цепочки, которые целиком заполняют объем золя. Поэтому не наблюдается повышение концентрации твердых частиц в любой выбранной макроскопической области в среде системы. Вместо этого вся среда становится вязкой, а затем затвердевает в состоящую из связанных частиц сетку. Сетка из связанных частиц, благодаря своему

капиллярному строению, может удерживать жидкость. Очень часто связи между частицами в геле имеют химический характер, и они не разрушаются при введении в осадок пептизаторов.

При $V_{\text{коаг.}} \geq V_z$ – образование золя и его коагуляция протекают одновременно. Наилучшие условия образования коагеля – это использование в качестве осадителя слабого *гидролизующего реагента, но сильного* коагулятора. При формировании коагеля образуются отдельные агрегаты из первичных частиц. Концентрация твердого вещества в агрегатах выше, чем в исходных золях. В зависимости от природы осадка и условий его получения плотность упаковки первичных частиц в агрегаты может существенно различаться. Однако в целом коагуляционные связи между частицами в агрегатах непрочны. По этой причине осадок при механическом воздействии или при введении пептизатора может снова превращаться в золь.

7.2.2. Классификация осадков по способности к кристаллизации при старении

При получении осадков сливанием растворов осаждаемого вещества и осадителя имеются ярко выраженные неравновесные условия их формирования, т.к. в момент образования частиц осадков реальная концентрация реагирующих катионов и анионов на несколько порядков выше той, которая определяется произведением растворимости в равновесных условиях существования системы «осадок – маточный раствор». Это явление в ряде случаев приводит к образованию таких продуктов, которые обладают избытком свободной энергии, делающей их способными к дальнейшим превращениям. Всю совокупность превращений, протекающих в осадке при нахождении его под маточным раствором, принято называть *старением* осадков. При старении осадков протекают различные физические и химические процессы, приводящие к их кристаллизации, укрупнению частиц, изменению фазового и химического состава.

По способности к кристаллизации гидроокиси можно разбить на три группы.

Аморфные гидроксиды. Единственным представителем этой группы является практически не кристаллизующийся силикагель – SiO_2 .

Быстро кристаллизующиеся гидроксиды. Гидроксиды Mg(II) , Cd(II) , Zn(II) и Sn(II) , входящие во вторую группу, кристаллизуются настолько быстро, что аморфную фазу удается наблюдать лишь в особых условиях.

Трудно кристаллизующиеся гидроксиды. Кристаллизация аморфных соединений этой группы протекает сравнительно медленно, при этом часто сопровождается химическими и фазовыми превращениями. К третьей группе относятся:

- а) Малорастворимые труднокристаллизующиеся гидроксиды Fe(III), Al(III), Cr(III), Cu(II).
- б) Труднокристаллизующиеся гидратированные оксиды Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Sb(V).

Гидроксиды, разделенные таким образом по кинетическому признаку, в рамках своих групп характеризуются рядом важных физико-химических свойств. К легкокристаллизующимся относятся гидроксиды, процесс формирования которых при традиционном осаждении из неорганических солей в водных растворах идет через образование только моно- и биядерных комплексов. Большинство гидроксидов этой группы имеют так же относительно высокие значения произведения растворимости ($> 10^{-16} - 10^{-14}$), что позволяет предположить возможность протекания процессов старения с участием стадии перерастворения осадков. Формирование аморфных и труднокристаллизующихся гидроксидов сопровождается образованием полиядерных гидроксокомплексов (ПГК).

Таким образом, различия в способности образовывать или не образовывать на стадиях формирования первичных частиц осадков ПГК может быть одной из основной причин в наблюдаемых различиях в скоростях кристаллизации гидроксидов.

Гидроксиды третьей группы, кроме того, принадлежат к числу так называемых труднорастворимых соединений. Произведения растворимости большинства гидроксидов этой группы $< 10^{-30}$. В этой связи процессы кристаллизации таких осадков в наименьшей степени должны сопровождаться их растворением.

Свойства силикагеля и соответственно его последующие превращения при старении определяют сочетанием двух характеристик. Формирование силикагеля протекает только через ПГК и отсюда его крайне низкая скорость кристаллизации. В тоже время силикагель обладает достаточно высокой растворимостью, что определяет возможность укрупнения его частиц через стадию перерастворения.

7.2.3. Основы классической теории конденсации (кристаллизации)

При анализе стадийной схемы формирования гидроксидов мы должны ответить на один важный для приготовления катализаторов вопрос: какая (или какие) из приве-

денных на рис. 33 стадий является *ключевой* в формировании осадков с заданным фазовым составом и дисперсностью?

Стадия *коагуляции*, хотя и является критической стадией, отвечающей за процесс перехода от коллоидного раствора к суспензии, практически не оказывает существенного влияния ни на дисперсность, ни на фазовый состав осадков. Связано это с тем, что коагуляционные связи непрочны, и образовавшийся осадок при изменении условий, например, механическом воздействии или введении пептизатора, может снова превращаться в золь. Кроме того, агрегация первичных частиц при коагуляции не обязательно ведет к их укрупнению; по крайней мере при невысоких рН, температурах и не очень больших временах старения первичные частицы в аморфном осадке имеют такую же величину, как и в исходном золе. Все выше сказанное справедливо только до того момента, когда в осадках не начнутся процессы старения. Образующиеся при старении конденсационные или кристаллизационные структуры значительно прочнее коагуляционных и происходящие при их образовании изменения свойств осадка являются необратимыми. Ниже мы более детально остановимся на физико-химических закономерностях процесса старения осадков различной природы. Здесь же отметим, что, как правило, старение сопровождается уменьшением поверхности осадков. Таким образом, стадия *старения (кристаллизации)* осадков является одной из важнейших стадий формирования свойств получаемого продукта. Если процесс старения не сопровождается растворением осадка, то на этой стадии мы не можем регулировать размер первичных частиц путем изменения условий старения. В этом случае важнейшей стадией в формировании размера частиц становится стадия *конденсации*, и предшествующие ей стадии *полимеризации и гидролиза*.

Вопросы образования новой фазы в процессах конденсации и кристаллизации были рассмотрены в классических работах Гиббса, Фольмера, Оствальда. Описание термодинамических и кинетических аспектов этих воззрений можно найти в учебниках по коллоидной химии. Мы остановимся только на основных постулатах и выводах этих представлений, которые могут быть нам полезны при рассмотрении процессов формирования гидроксидов при приготовлении катализаторов.

Классическая теория конденсации (или кристаллизации) из растворов – это образование частиц твердой фазы из пересыщенных растворов легко растворимых соединений.

Образование новой фазы (независимо от степени ее окристаллизованности) всегда сопровождается протеканием двух реакций:

1. Образование зародыша¹ новой фазы;
2. Рост зародыша.

Размер частиц определяется соотношением скоростей этих стадий. Скорость образования стабильных зародышей определяется уравнением

$$I = K_1 \exp\left(-\frac{a\sigma M^2 N}{3\rho^2 (RT)^3 \ln^2(C/C_0)}\right), \quad (7.2)$$

скорость их роста

$$\lambda = K_2 \exp\left(-\frac{b\chi^2 M^2 N}{\rho\delta^2 (RT)^2 \ln(C/C_0)}\right), \quad (7.3)$$

а радиус стабильного зародыша

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln(C/C_0)}, \quad (7.4)$$

где: K и a – постоянные,
 b – коэффициент, учитывающий форму зародыша;
 σ – поверхностное натяжение на границе раздела зародыш – раствор;
 χ – периферийная энергия двумерного зародыша;
 M – масса, г/моль;
 N – число Авогадро;
 ρ – плотность, г/см³;
 T – абсолютная температура, К;
 R – газовая постоянная;
 δ – толщина двумерного зародыша;
 C и C_0 – текущая и равновесная концентрации вещества в растворе.

Отношение C/C_0 характеризует пересыщение системы. Известно, что с увеличением пересыщения вероятность образования зародыша резко возрастает. В этой связи размер стабильных зародышей новой фазы должен зависеть как от химической природы гидроксида, от которой зависят величина поверхностного натяжения, плотность и растворимость, так и от условий приготовления, определяющих температуру и текущую концентрацию реагентов, а именно: с повышением температуры и пересыщения дисперсность частиц должна возрастать.

Степень пересыщения будет зависеть от растворимости гидроксида и соотношения скоростей гидролиза W_1 , определяющей величину текущей концентрации C , и конденсации W_2 .

Рассмотрим два крайних случая.

¹ Под зародышем здесь понимается минимальная, стабильная в конкретных условиях частица твердой фазы, находящаяся в термодинамическом равновесии с раствором данного вещества.

1. $W_1 \gg W_2$, а растворимость мала.

В этом случае возможно возникновение сильного пересыщения, и скорость образования, а следовательно, и дисперсность первичных частиц будут велики.

2. $W_2 \gg W_1$

В данной ситуации концентрация исходного вещества C_0 снижается. Это приводит к уменьшению пересыщения и преобладанию роста частиц над их образованием. В результате размер первичных частиц должен возрасть. Аналогичная ситуация возникает и в том случае, когда в результате образования зародышей пересыщение в системе снижается до такого уровня, что возникновение новых становится невозможным, а рост их еще может продолжаться.

Таким образом, сделав предположение, что размер первичных частиц ксерогеля равен или пропорционален величине стабильных зародышей, можно было бы ожидать, что размер первичных частиц гидроксида должен существенно зависеть от химической природы гидроксида. Однако более двадцати лет назад Дзисько В.А. обнаружила интересную экспериментальную закономерность. За небольшим исключением минимальный диаметр образующихся при осаждении частиц гидроксидов находится в пределах 3-5 нм (рис. 35). При этом свойства исследованных гидроокисей могут изменяться в широких пределах: молекулярный вес в 10 раз, плотность в 3 раза, растворимость на 4 порядка и произведение растворимости на 40 порядков; максимальные значения величины поверхности также изменяются в больших пределах. Отсюда было сформулировано эмпирическое правило, согласно которому в большинстве случаев **максимальная величина поверхности** нестаревшего ксерогеля (S^0), равная суммарной поверхности первичных частиц, однозначно определяется плотностью гидроксида и может быть выражена следующей приближенной формулой:

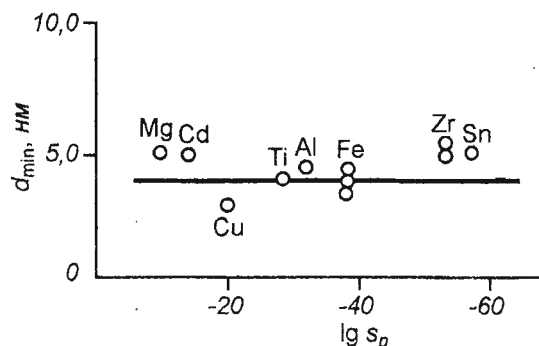
$$S^0 = A \cdot 10^3 / \rho, \quad (7.5.)$$

где: ρ – плотность г/см³;

A – постоянная, равная 1,5=0,4.

Экспериментальный факт независимости размера первичных частиц от растворимости и других свойств гидроксида нельзя объяснить случайной компенсацией величин, входящих в уравнение размера стабильного зародыша. По-видимому, при получении осадков в области высоких пересыщений скорость образования зародышей настолько велика, что лимитирующим этапом является скорость не самого процесса конденсации, а, возможно, диффузии молекул к поверхности раздела: зародыш – раствор.

Рисунок 35. Зависимость размера первичных частиц при осаждении гидроксидов от растворимости.



Далее, в разделе 7.2.4., будет показано, что если процесс осаждения проводится в условиях с низкой скоростью коагуляции по сравнению со скоростью гидролиза, по так называемой золь – гель методу, то удастся регулировать размер первичных частиц на стадии конденсации в более широком масштабе, чем при традиционном методе осаждения из водных растворов неорганических солей.

Итак, мы рассмотрели первую стадию осаждения – стадию образования зародышей первичных частиц и их роста. Теперь рассмотрим, как в рамках классической теории рассматриваются процессы укрупнения первичных частиц при старении (кристаллизации) осадков гидроксидов под маточным раствором.

Для этой цели в уравнение для свободной энергии Гиббса надо ввести член, описывающий влияние поверхности:

$$Z = G + \sigma A, \quad (7.6)$$

где: G – свободная энергия Гиббса, не учитывающая влияние поверхности кристалла;
 A – величина поверхности,
 σ – свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение).

Для однокомпонентной системы дифференцирование данного уравнения по числу молей получаем выражение для химического потенциала с учетом влияния поверхности:

$$\mu_z = \mu + \sigma dA/dn, \quad (7.7)$$

так как $(\partial G / \partial n_i)_{p,T,\sigma} = \mu_i$.

Подставляя в полученное уравнение значение $V = vn$, $A = k_a r^2$, $V = k_v r^3$, получаем

$$\mu_z = \mu + \omega \sigma v / r, \quad (7.8)$$

где: k_a и k_v – коэффициенты для вычисления поверхности и объема зародыша,
 $\omega = 2 k_a / 3 k_v$ – геометрический фактор,
 r – размер зародыша или кристалла.

Если кристаллы находятся в равновесии с насыщенным раствором, в котором по определению химический потенциал описывается уравнением

$$\mu = \mu_0 + kT \ln a, \quad (7.9)$$

то получаем

$$\mu_z = \mu + \omega\sigma v/r = \mu_0 + \kappa T \ln a, \quad (7.10)$$

где: κ – постоянная Больцмана,
 a – активность вещества.

В случае бесконечно больших кристаллов $\mu + \omega\sigma v/r = 0$ уравнение (7.10) принимает вид

$$\mu_z = \mu = \mu_0 + \kappa T \ln a^0, \quad (7.11)$$

где: a^0 – активность вещества находящегося в равновесии с бесконечно большим кристаллом.

Подставляя (7.11) в (7.10), получаем уравнение Гиббса – Томпсона – Оствальда, устанавливающее зависимость растворимости от размеров кристаллов

$$\ln a / a^0 = 2\sigma V\omega / r\kappa T \quad (7.12)$$

Анализ этого уравнения показывает, что равновесная растворимость возрастает с уменьшением размера частицы или кристалла (так называемый эффект Гиббса-Томпсона). Вторым важным следствием из этого уравнения является вывод о том, что концентрация раствора, находящаяся в равновесии с частицей твердого тела, зависит от ее размера. Чем крупнее частица, тем ниже соответствующая равновесная концентрация. В случае частиц меньших, чем равновесный размер при данной концентрации, раствор является ненасыщенным (частицы будут растворяться), а по отношению к более крупным частицам раствор пересыщен (частицы растут).

На приведенных выше рассуждениях основан механизм созревания (кристаллизации) осадков по Оствальду.

В целом с термодинамической точки зрения гетерогенная система не может быть стабильной, пока ее свободная энергия Гиббса не достигает минимально возможного значения. Уравнение (7.2.1.) указывает, что свободная энергия Гиббса системы зависит также от величины межфазной поверхности. Таким образом, в системе осадок – маточный раствор будут самопроизвольно протекать процессы, ведущие к уменьшению общей межфазной поверхности.

В процессе старения (созревания) могут иметь место следующие явления:

1. перекристаллизация первичных частиц, например игольчатых кристаллов, дендритов, пластинок, приводящая к более компактным формам;
2. рост больших кристаллов за счет растворения малых кристаллов (созревание по Оствальду);

3. зарастание мест контакта первичных частиц в агрегатах за счет повышенной растворимости в местах с отрицательной кривизной поверхности;
4. переход неустойчивых модификаций твердого вещества в устойчивые, за счет перерастворения в жидкости и нового осаждения.

Таким образом, резюмируя вышеизложенное, можно заключить, что классическая теория кристаллизации в своей сущности основана на обязательном элементе – *на наличии стадии растворения*. При приготовлении реальных катализаторов этот механизм должен превалировать только в системах с хорошей растворимостью. В то же время для ряда трудно растворимых гидроксидов было показано, что с точки зрения классических представлений не удастся полностью описать процессы кристаллизации при старении осадков. И в этом случае приходится применять другие представления о механизмах кристаллизации.

7.2.4. Физико-химические аспекты золь-гель метода

Более широкие возможности регулирования размера первичных частиц открываются в рамках получения осадков по золь – гель схеме. В последние годы интерес к золь-гель технологии необычайно возрос. Это связано с тем, что в рамках данной технологии установлена возможность взаимосвязанного контролирования состава и микроструктуры пористого тела на молекулярном уровне со способностью формировать материал в порошки, волокна, тонкие пленки, гранулы различного размера и формы, и в массивные монолиты. Вся большая разновидность получаемых по этой технологии материалов приведена на рисунке 36. Помимо приготовления пористых каталитических материалов, получаемых в виде ксерогелей, золь-гель метод также используется для получения аэрогелей, которые являются уникальным классом высокопористых материалов. Аэрогели представляют собой прозрачные монолиты с пористостью до 99,8 %. Эти материалы вызывают значительный интерес в силу своих особых термических, акустических и оптических свойств.

В качестве исходных веществ для золь-гель метода применяют неорганические соединения: силикат натрия, SiCl_4 , TiCl_4 , ZrCl_4 др.; или алкоксиды Si, Al, Ti др.: тетраметоксисилан (TMOS), тетраэтоксисилан (TEOS), тетраизопропоксититан, изопропилат циркония и др. Наиболее широкий набор пористых материалов различного химического состава получают по золь-гель способу с использованием алкоксидов. К их числу относятся:

- Индивидуальные оксиды: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , MgO .
- Бинарные и многокомпонентные оксиды: $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.
- Нанесенные металлические катализаторы: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/SiO_2 , Pd/SiO_2 , $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Можно выделить ряд преимуществ получения алкогеля по золь - гель технологии из алкоксидов по сравнению с неорганическими предшественниками. Этот метод обеспечивает:

- высокую степень чистоты предшественника и конечных продуктов;
- надежное регулирование параметров процесса, определяющих конечную структуру алкогеля и его свойства;
- однородность химических, физических и морфологических свойств продукта;
- смешение компонентов на молекулярном уровне;
- возможность готовить образцы при низких температурах;
- возможность вводить различные компоненты в одну стадию;
- возможность контролировать кинетику реакции и стабилизировать метастабильные системы.

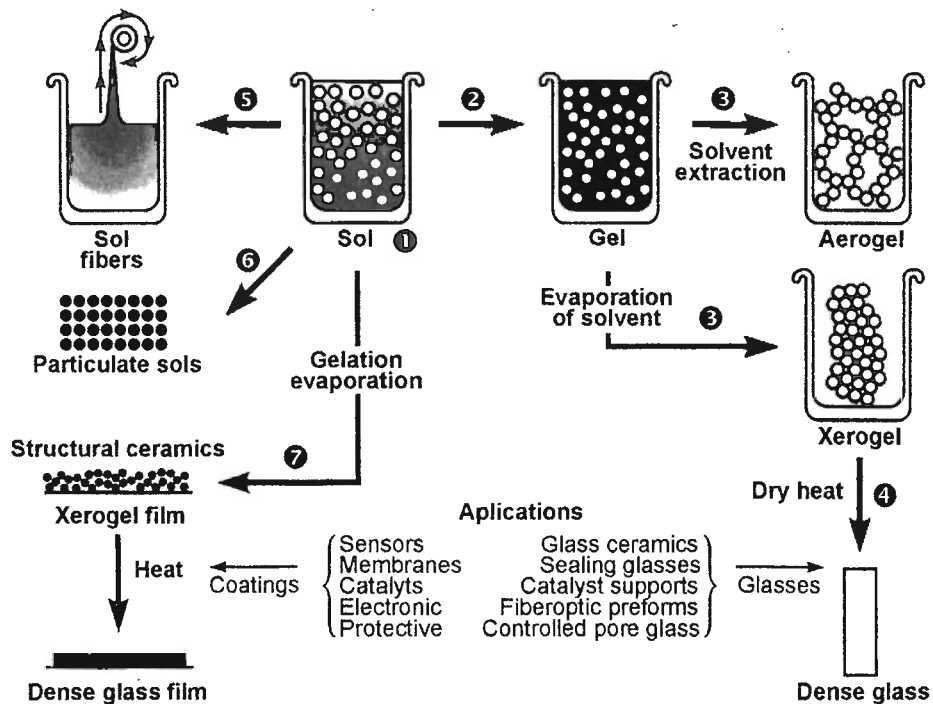


Рисунок 36. Схемы получения и области применения продуктов золь – гель технологии.

Процесс формирования пористого материала по золь-гель способу состоит из следующих стадий:

1. Гидролиз раствора исходного вещества.
2. Поликонденсация продуктов гидролиза с образованием низкомолекулярных комплексов.
3. Образование первичных частиц золя и рост глобул золя.
4. Гелеобразование.
5. Старение геля.
6. Сушка геля.

На примере получения силикагеля рассмотрим первые четыре стадии этой схемы, управление которыми позволяет получать продукты с заданными текстурными характеристиками. Стадии старение и сушка геля будут рассмотрены позже в соответствующих разделах.

1. Гидролиз

Выбор гидролизующего агента зависит от природы исходных веществ:

- а) H_2O для $SiCl_4$ и $Si(OR)_4$

Гидролиз алкоксидов осуществляют в водных растворах родственных спиртов с минеральными кислотами или основаниями.

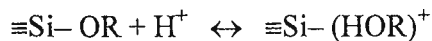


- б) *минеральная кислота* – H_2SO_4 , для силиката натрия



Скорость гидролиза зависит от нескольких параметров, важнейшим из которых является pH. Зависимость скорости гидролиза ТЕОС от pH приведена на рисунке 37.

Наибольшая скорость гидролиза при низких и высоких pH, минимальная – при pH = 7. В кислых условиях происходит протонирование алкоксидной группы, в результате чего образуется легко уходящая группировка – ROH:



В щелочных условиях в растворе существует сильный нуклеофил – OH^- , который может атаковать алкоксисилановую группу:

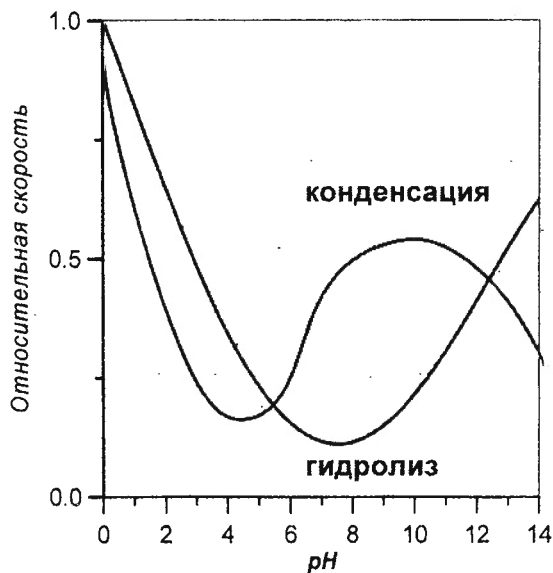
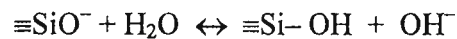
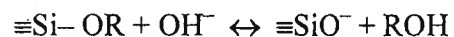


Рисунок 37. Соотношение между скоростями гидролиза и поликонденсации ТЕОС в зависимости от pH.



Скорость гидролиза можно варьировать изменением алкильной группы. Так, в ряду ТМОС-ТЕОС-ТПОС-ТБОС она уменьшается.

При проведении реакции гидролиза в кислой среде ТМОС и ТЕОС гидролизуются со скоростью, достаточной для того, чтобы не лимитировать зародышеобразование в системе. Если же гидролиз проводят в щелочных условиях, то ТМОС гидролизуются очень медленно, а ТЕОС

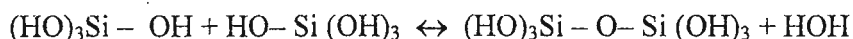
практически не гидролизуются. В этом случае концентрация монокремниевой кислоты в растворе очень низка, что приводит к преимущественному росту уже имеющихся зародышей, а не образованию новых.

Степень гидролиза можно контролировать так же мольным соотношением между добавленной водой и алкоксисиланом. Для полного гидролиза это отношение варьируется от 4 до 20. При отношении равном 1 образуются частично гидролизованные формы, которые могут долгое время храниться в кислом растворе без поликонденсации.

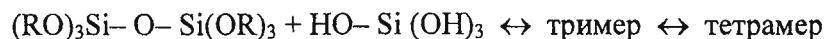
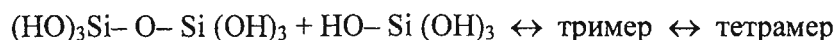
2. Поликонденсация

Реакции поликонденсации приводят к образованию силоксановых связей и побочных продуктов: спирта и воды, и описывается следующими уравнениями:

а) образование димеров



б) образование линейных тримеров и тетрамеров



в) замыкание тетрамеров в кольцо

г) присоединение мономеров к ВМС до образования ПЧ золя.

Процесс конденсации является конкурентным гидролизу и тоже зависит от pH.

Описание реакции конденсации значительно сложнее. Из рис. 37 видно, что ее ускорение может осуществляться как в кислых, так и в щелочных условиях. Реакции гидролиза и поликонденсации обычно протекают в системе практически одновременно, и конечное состояние системы определяется соотношением между скоростями гидролиза и поликонденсации.

Рассмотрим пути протекания реакций гидролиза и поликонденсации до начала формирования геля.

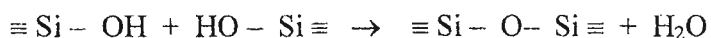
В *кислых* растворах скорость гидролиза превышает скорость поликонденсации. Гидролиз протекает быстро, в системе образуется большое количество монокремневой кислоты, вследствие чего интенсивно протекает процесс зародышеобразования. Поликонденсация проходит медленнее, что приводит к формированию большого количества мелких частиц золя размером 2-3 нм.

В *щелочных* растворах скорость поликонденсации превышает скорость гидролиза. В системе не создается пересыщение, необходимое для интенсивного зародышеобразования, поэтому происходит только рост уже имеющихся зародышей и формирование крупных частиц золя размером в десятки нм. Результирующий гель является сильно разветвленным и содержит в себе коллоидные агрегаты.

В *нейтральных* условиях формируются как крупные, так и мелкие частицы.

3. Гелеобразование

Основная стадия в процессе образования геля – столкновение двух частиц золя, обладающих достаточно низким зарядом на поверхности. По механизму Айлера процесс превращения золя в однородный гель происходит через образование силоксановых связей по реакции конденсации между поверхностными группами золя:



Образование таких связей приводит к необратимому удержанию частиц вместе. Скорость гелеобразования зависит от pH, концентрации и размеров частиц золя SiO₂, температуры, содержания электролитов и органических жидкостей. Зависимость времени гелеобразования от величины pH схематически показана на рисунке 36. Можно выделить несколько областей, существенно различающихся по скорости гелеобразования.

1. 0,5 < pH < 4 – метастабильная область (pH ≈ 2 – pH изоэлектрической точки чистого SiO₂).

2. 4 < pH < 7,5 – область быстрого агрегирования частиц. Рост скорости гелеобразования с ростом pH свидетельствует о каталитическом влиянии гидроксил-ионов на

образование силоксановой связи.

3. $\text{pH} > 7,5$ – область роста частиц. Снижение скорости происходит из-за возрастания отрицательного заряда на частицах и их взаимного отталкивания.

4. $\text{pH} = 8-10$ – стабильные золи в отсутствии солей.

На рис. 38 приведены также кривые, отражающие поведение силиказоля в присутствии электролитов, таких, как NaCl или Na_2SO_4 . Такая ситуация типична для получения силикагеля из водных растворов силиката натрия. В этом случае отталкивание заряженных частиц уменьшается, и начинают происходить процессы агрегации частиц и образование гидрогеля. Органические жидкости до некоторой степени оказывают такое же дестабилизирующее влияние на золи, стабилизированные щелочью, как и добавление электролита.

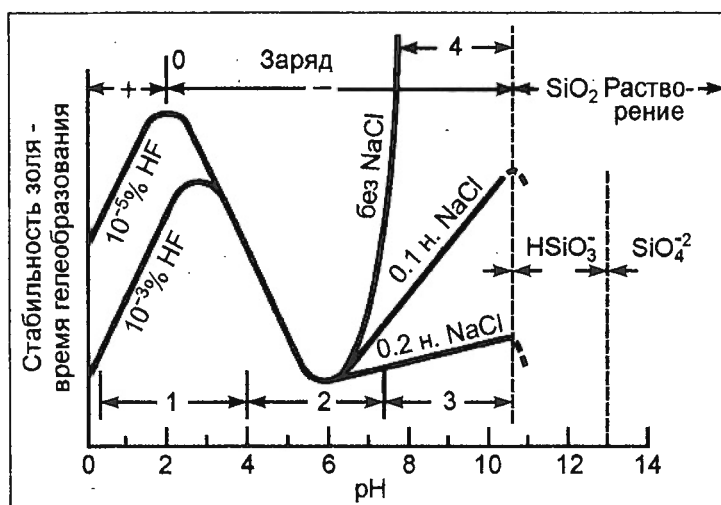


Рисунок 38. Зависимость стабилизации золя или времени гелеобразования от величины pH. 1 – метастабильная область; 2 – область быстрого агрегирования частиц; 3 – область роста частиц; 4 – стабилизированные золи.

Суммируя протекающие в системе процессы гидролиза, поликонденсации и гелеобразования, можно выделить несколько возможных вариантов получения ксерогелей SiO_2 с различными текстурными характеристиками (рис. 39):

1. Если реакция идет в кислой среде, образуется однородный тонкопористый силикагель, состоящий из мелких первичных частиц, с удельной площадью поверхности до $950 \text{ м}^2/\text{г}$.

2. Если реакция идет в щелочных условиях, то получается крупнопористый силикагель, состоящий из частиц большого размера (4-6 нм). Удельная площадь поверхности варьируется в пределах $400-500 \text{ м}^2/\text{г}$.

3. При синтезе в нейтральной среде происходит образование разнородно порис-

того силикагеля.

Перечисленные выше основные закономерности золь – гель метода получения силикагеля распространяются и на синтез гелей других оксидов и гидроксидов, таких как TiO_2 , ZrO_2 , $AlOOH$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ и др. Различия состоят только в выборе исходного реагента и количественных характеристиках (рН, отношение $H_2O/алкоксид/кислота$), зависящих от химической природы получаемого продукта. Так, например, при синтезе гелей TiO_2 в качестве исходных реагентов используют тетрабутоксититан (IV) или тетраизопропоксититан (IV) и азотную кислоту, необходимую для предотвращения выпадения частиц на стадии золеобразования; в роли растворителя чаще всего применяют 1-бутанол, а также этанол или метанол. Оптимальным является отношение реагентов $H_2O/Алкоксид/HNO_3 = 4:1:0.125$.

В заключение данного раздела следует отметить, что сохранение морфологических характеристик, достигаемых на стадиях получения золя и геля, возможно только при комбинации золь – гель технологии со сверхкритической сушкой. При этом удается получить аэрогели с морфологическими и химическими свойствами, которые очень сложно получить другими методами.

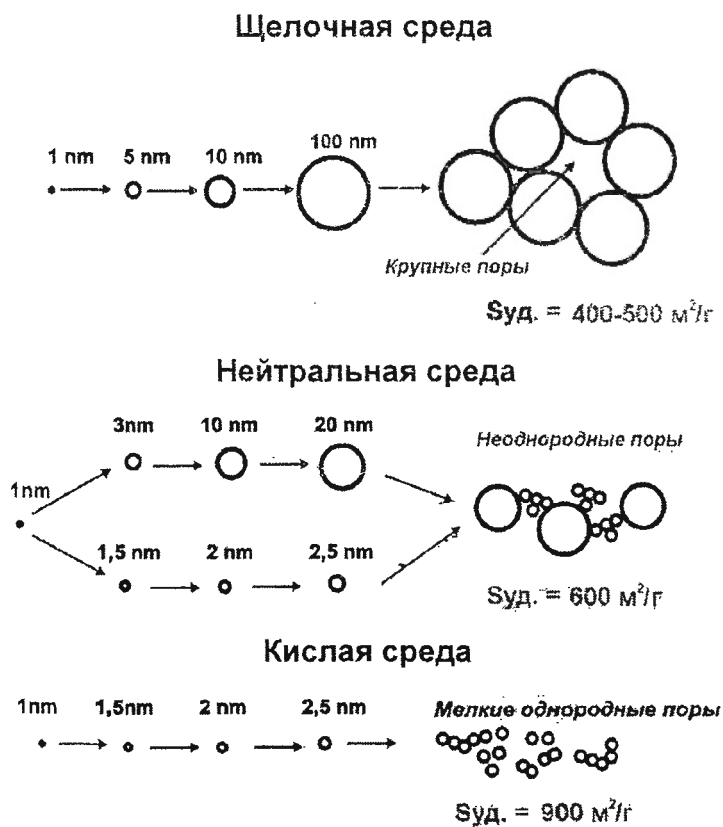


Рисунок 39.
Влияние рН коллоидного раствора на формирование геля SiO_2 .

7.3. Формирование фазового состава и текстуры гидроксидов в процессе старения под маточным раствором

7.3.1. Особенности формирование силикагеля

Формирование текстурных характеристик силикагеля в значительной степени зависит от способа его получения. В настоящее время в мировой промышленности основная масса силикагеля получается по двум способам:

- золь – гель способ;
- осаждение коагеля.

7.3.1.1. Золь – гель метод

Как было показано выше в зависимости от природы используемых исходных кремнийсодержащих веществ силикагель по золь–гель методу может быть получен двумя способами: гидролизом алкоксидов кремния в воде или путем взаимодействия силиката натрия и кислоты.

Технологические стадии золь – гель метода:

Гидролиз, получение золя → получение и формовка геля → старение геля →
→ промывка геля → сушка геля → прокалка и получение ксерогеля

Для получения аэрогеля после стадии формовки геля проводят сушку в сверхкритических условиях.

Основной технологической особенностью данного метода является то, что стадию формирования при необходимости можно совмещать со стадией получения геля. Особенно это удобно при получении сферических частиц методом жидкостного формования.

Второй отличительной чертой данного метода является уже отмеченный ранее факт, что для силикагелей, не содержащих примесей катионов натрия, величина их поверхности напрямую определяется размером частиц золя, а в процессе старения геля она может только уменьшаться. Как и от каких параметров зависит размер частиц золя, было детально рассмотрено в разделах 5.3.1 и 7.2.4. Здесь перечислим еще раз только основные параметры, влияющие на величину поверхности получаемого геля:

- *pH образования золя* (см. рис. 40). Максимальная удельная поверхность достигается при значения *pH* близких к *pH* изоэлектрической точки. С увеличением *pH* величина удельной поверхности уменьшается. При нейтральных значениях *pH* формируются гели с бипористой структурой.

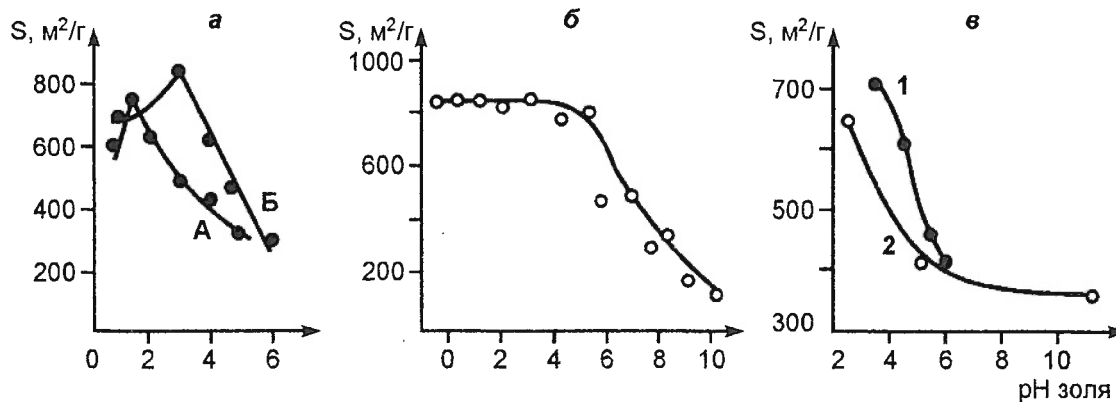
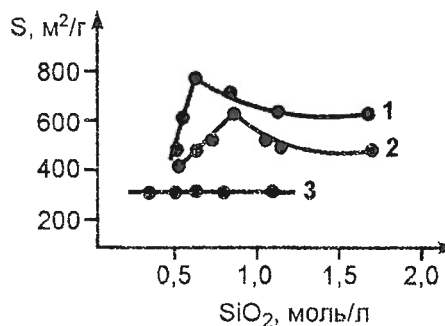


Рисунок 40. Влияние рН золя на удельную поверхность силикагеля, по данным работ различных исследований. (См. ссылки в: Дзисько В.А. и др. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. Новосибирск, Наука, 1978, стр. 7: [19] (а), [15] (б), [20] (в,1) и [22] (в,2)).

- *Концентрация SiO_2 .* С увеличением концентрации исходного золя величина удельной поверхности проходит через максимум при рН 2 и 4, а при рН 6 не зависит от концентрации SiO_2 в золе (рис. 41).

Рисунок 41. Влияние концентрации SiO_2 в золе на удельную поверхность силикагеля.



- *Температура.* С ростом температуры величина поверхности уменьшается.

Старение геля.

Совокупность изменений, происходящих в процессе старения алкогеля, может быть описана следующими процессами:

- последующая полимеризация,
- синерезис,
- коацервация,
- фазовое разделение.

1. *Полимеризация.* Представляет собой увеличение связности сетки геля. Полимеризация продолжается за счет взаимодействий между остаточными Si-OH группами мономеров или олигомеров и трехмерными полимерными сетками. В результате чего происходит образование дополнительных Si-O-Si связей и увеличение связности сетки геля.

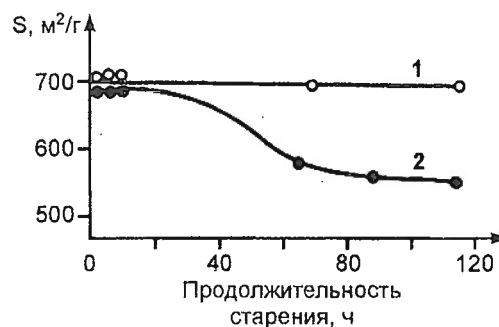
2. *Синерезис*. Спонтанное сжатие геля с вытеснением растворителя из его объема. В то время как продолжается реакция поликонденсации, увеличивается количество силоксановых связей, сетка геля сжимается и «выталкивает» растворитель наружу. Скорость синерезиса увеличивается с добавлением воды. Было показано, что скорость сжатия алкогеля при синерезисе имеет минимум при рН изоэлектрической точки ($\text{pH} = 2$), в которой поверхность частиц не заряжена. В присутствии органического растворителя могут формироваться водородные связи с силанольными группами, которые подавляют конденсацию и замедляют синерезис. Скорость синерезиса возрастает также с ростом концентрации кремнезема и температуры. В общем случае, факторы, которые сокращают время гелеобразования, приводят к увеличению скорости синерезиса, так как эти процессы протекают по одной и той же реакции.

3. *Коацервация* или созревание по Оствальду. Важным этапом при формировании прочного геля является усиление связей между частицами сверх тех нескольких силоксановых мостиков, что образуются в точках контакта. Это явление называется *коацервацией*. Выпуклая поверхность более растворима, чем вогнутая. Таким образом, гель, находясь в среде, где он может растворяться, растворяется с поверхности с положительной кривизной и осаждается на поверхности с отрицательной кривизной. Это означает, что промежутки между первичными частицами будут зарастать, маленькие поры будут заполняться, что приведет к увеличению среднего размера пор и уменьшению площади поверхности. Так как растворимость кремнезема возрастает с увеличением рН, то процесс коацервации становится более заметным с ростом рН.

4. Процесс *фазового разделения* представляет собой микросинерезис. Причиной микросинерезиса, который обычно наблюдается в органических гелях, является большая аффинность (или сродство) полимера к себе самому, чем к раствору, в котором он находится. Эта ситуация может наблюдаться, когда гель оставляют стареть не в маточном, а в другом растворе. Например, старение алкогелей в спирте и затем в воде приводит к гидролизу, полимеризации и фазовому разделению на области, обогащенные водой, и области с большей концентрацией полимера. Вследствие совокупности этих явлений образуются большие поры с широким распределением по размерам. Обратная последовательность (вода, а затем спирт) приводят к частичной этерификации, деполимеризации и растворению. В итоге образуются более мелкие поры.

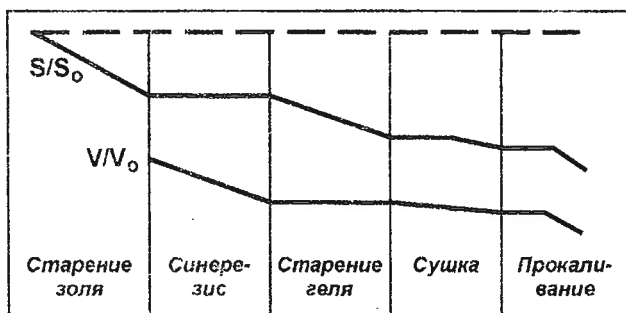
На рисунке 42 приведены экспериментальные данные, показывающие изменение поверхности силикагеля в процессе старения. Видно, что уменьшение поверхности происходит при старении в среде с рН выше нейтральной.

Рисунок 42. Влияние продолжительности и рН старения геля на удельную поверхность силикагеля. рН золя: 1 – 6,5; 2 – 8,5.



В целом изменение текстурных характеристик в процессе получения по золь – гель методу можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 43.

Рисунок 43. Схематическое изображение изменения удельной поверхности (S/S_0) и объема пор (V/V_0) на различных стадиях формирования силикагеля по золь – гель методу.



7.3.1.2. Осаждение коагеля

При получении аморфного диоксида кремния через коагель образование золя и геля происходит одновременно и уже на начальных стадиях синтеза образуются рыхлые хлопьевидные агрегаты. В литературе силикагели, получаемые через коагель, также называют осажденными силикагелями. Характер взаимодействия между первичными частицами в коагеле существенно отличается от взаимодействия в геле. В первую очередь это проявляется в том, что в процессе коагуляции не происходит образование силоксановых связей, поэтому свежие осадки коагеля легко пептизируются в кислотах. Это обстоятельство обуславливает *хорошую пластичность и формуемость осадков*, что позволяет их использовать для получения широкого набора многокомпонентных каталитических систем на основе силикагеля.

Коагуляция при синтезе силикагеля – результат воздействия двух противоположных сил:

- Ван-дер-ваальсовых сил притяжения, которые стягивают две частицы в момент их столкновения;

- Электростатическое отталкивание за счет заряжения гидроксильных (силанольных) поверхностных групп первичных частиц.

В присутствии электролитов происходит адсорбция катионов соли, приводящая к связыванию силанольных групп и разрушению защитного гидратного слоя. В соответствии с этим основным условием получения коагеля SiO_2 является использование в качестве гидролизующего агента веществ, являющихся также эффективными коагуляторами. В настоящее время наибольшее распространение получил способ взаимодействия щелочного силиката с аммонийной солью сильной кислоты, например, сульфатом аммония.

Технологическая схема получения коагеля состоит из следующих стадий:

Осаждение коагеля → промывка гидрогеля → катионообмен →
→ пластификация и формовка → сушка → прокалывание

Особенностью получения коагеля по сравнению с золь – гель методом является одновременное протекание в одном реакторе процессов:

1. Гидролиз силиката с образованием кремниевой кислоты;
2. Поликонденсация с образованием низкомолекулярных комплексов кремниевой кислоты (**НМК**);
3. Образование золя из **НМК** и рост глобул золя;
4. Коагуляция золя с образованием агрегатов коагеля;
5. Старение коагеля;
6. Формирование ксерогеля при высушивании.

В механизме формирования текстуры силикагеля существенная роль принадлежит образующимся при гидролизе и поликонденсации **НМК**. В этом случае **НМК** могут расходоваться на:

1. Образование новых глобул золя;
2. Рост ранее образовавшихся глобул;
3. Заращение мест контактов и объема полостей между непосредственно контактирующими глобулами в уже сформированных агрегатах геля.

Образовавшиеся глобулы в свою очередь могут расходоваться на:

4. Образование новых агрегатов;
5. Рост образовавшихся ранее агрегатов.

Помимо введения коагулятора, к ускорению роста скорости коагуляции по сравнению со скоростью гидролиза приводит повышение температуры и рН процесса осаж-

дения. От величины этих параметров зависят и скорости протекания отмеченных выше процессов расходования НМК и глобул золя. В этой связи текстура ксерогеля полученного через коагель в первую очередь определяется режимом осаждения: рН, температура, скорость введения реагентов и отвода коагеля (q).

Существует два режима осаждения, позволяющих получать двух характерных типов силикагелей, существенно различающихся по своим текстурным характеристикам.

I режим.

рН = 7 – 9, t = 50 – 100 °С, q_I – низкая

Данный режим способствует разрыву защитных гидратных оболочек между глобулами. Расход НМК идет в основном на стадии 2 и 3. Получаемые в этих условиях коагели состоят из агрегатов разного размера, сформированных из плотноупакованных первичных глобул. Агрегаты практически не разрушаются при механической пластификации и сушке. Ксерогели имеют разнородно пористую структуру с заметным объемом микропор. Удельная поверхность, определенная по адсорбции воды, составляет 300-400 м²/г, в то время, как по десорбции аргона – 30-40 м²/г, т.к. микропоры не доступны для молекул Ar.

II режим.

рН < 7, t < 50 °С, q_{II} > q_I.

Так как стадия 1 менее термодинамически выгодна, чем стадия 2, а стадия 3 более выгодна стадии 2, то в режиме II, при наличии интенсивного массообмена снижена вероятность локальных пересыщений. По этой причине гели состоят из рыхлоупакованных агрегатов, которые легко разрушаются при механической обработке. Малая жесткость исходного материала обуславливает высокую пластичность силикагелевой пасты. Пористая структура таких силикагелей зависит от степени отмывки и условий сушки.

Старение коагелей

Если на стадии коагуляции образование агрегатов происходит без изменения размера первичных частиц (глобул), то в процессе старения осадков понижение свободной энергии системы происходит за счет роста первичных частиц. Это возможно из-за протекания процессов переконденсации и зарастания мест контакта между частицами. Исходя из уравнения (7.3.11) Гиббса-Томпсона (Кельвина) – Оствальда причина переконденсации заключается в большой растворимости высокодисперсных частиц по сравнению с грубодисперсными, вследствие чего при соответствующих условиях может происходить растворение мелких частиц с последующим выделением вещества на круп-

ных частицах. Заращение мест контакта связано с большей растворимостью частицы со стороны выпуклой части глобулы и переносом вещества к местам с отрицательной кривизной. Протекание процессов по этим механизмам способствуют факторы, повышающие растворимость вещества.

Процесс старения осадков силикагеля, приводящий к увеличению размера частиц и соответственно к уменьшению его поверхности зависит от содержания примесей катионов натрия, pH и температуры. Уменьшить удельную поверхность достаточно чистого силикагеля удастся только в гидротермальных условиях при высоких значениях pH.

7.3.2. Формирование легкокристаллизующихся гидроксидов

Среди гидроксидов второй группы наибольшее применение в катализе находят гидроксиды Sn(II), Mg(II), Cd(II), Zn(II), оксид Sb(III). Причем в чистом виде, по-видимому, только гидроксид магния используется для получения активного MgO. Остальные же гидроксиды применяются в качестве полупродуктов для получения катализаторов сложного состава. К числу таких катализаторов относятся:

- олово-сурьмяные для процессов парциального окисления,
- железо-сурьмяные для окислительного аммонолиза пропилена,
- медно-магниевые для конверсии оксида углерода,
- кальций-кадмийфосфатные для парофазной гидратации ацетилен в ацетальдегид и др.

7.3.2.1. Осаждение из водных растворов неорганических солей

Характерной особенностью гидроксидов второй группы, полученных по стандартным методикам осаждения щелочью из водных растворов неорганических солей, является их сравнительно низкая дисперсность из-за высокой степени окристаллизованности. Наибольшие величины поверхности, определенные по методу БЭТ, находятся в пределах от 3 м²/г для Sb₂O₃ до 100 м²/г для Mg(OH)₂.

Можно предположить, что низкая дисперсность данных гидроксидов обусловлена их относительно более высокой растворимостью, благодаря чему снижается пересыщение и возрастает скорость роста частиц по сравнению со скоростью их зарождения. Однако, из приведенных в табл. 5 данных для гидроксидов магния и кадмия, произведение растворимости которых различаются на три порядка, видно, что величины поверхно-

сти, определенные из данных электронной микроскопии различаются незначительно. В то же время обращает на себя внимание наличие больших расхождений при сопоставлении результатов определения величины поверхности по размерам частиц различными методами. Так, поверхность, рассчитанная по величине наименьших частиц, наблюдаемых электронно-микроскопически, составляет около $500 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $250 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{Cd}(\text{OH})_2$, что значительно больше рассчитанной по величине областей когерентного рассеяния из рентгенографических данных и полученной по методу БЭТ. Это связано с тем, что измеряемая поверхность гидроксидов магния и кадмия двумя последними методами образована крупными агрегатами мелких частиц (4-5 нм), видимых на электронно-микроскопических снимках.

Таблица 6. Сравнение величины поверхности, полученной различными методами, гидроксидов магния и кадмия, осажденных из растворов азотнокислых солей

| Гидроксид | ПР | Условия осаждения | | | Поверхность гидроксида ($\text{м}^2/\text{г}$), определенная методами: | | | Морфология вторичных кристаллов |
|--------------------------|----------------------|------------------------|-----|-------|--|---------------|-----------------------------|---------------------------------|
| | | Осадитель | pH | T, °C | БЭТ | Рентгеновским | Электронно-микроскопическим | |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | $1,1 \cdot 10^{-11}$ | NaOH | 10 | 20 | 80 | 145 | 100 | Нити Нити Пластины |
| | | NaOH | 9,6 | 70 | 25 | 280 | — | |
| | | NH_4OH | 10 | 70 | 40 | 270 | 500 | |
| $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | $1,2 \cdot 10^{-14}$ | NaOH | 9,5 | 20 | 11 | 12,5 | 250 | Стержни |
| | | NaOH | 7,5 | 70 | 7,3 | 25 | — | |

Обычно экспериментально наблюдается по крайней мере два вида агрегатов:

- Сравнительно небольшие агрегаты, включающие от 30 до нескольких тысяч ПЧ. Эти вторичные частицы упакованы очень плотно и частично ориентированы, вследствие чего образуют области когерентного рассеяния, принимаемые за монокристалльные частицы. Такие частицы принято называть *вторичными кристаллами*.
- В свою очередь, эти вторичные частицы срастаются в более крупные неупорядоченные агрегаты.

Величина поверхности и морфология получаемых агрегатов зависят от природы гидроксида, pH осаждения, времени старения и природы осадителя.

С увеличением рН осаждения удельная поверхность для всех перечисленных выше гидроксидов увеличивается. Однако величина абсолютного роста определяется природой катиона, а для одного и того же катиона – природой аниона соли и природой осадителя. Типичные примеры влияния перечисленных выше параметров для гидроксида магния приведены на рисунке 44. Интересно, что влияние температуры осаждения на величину удельной поверхности определяется природой осадителя. Так, при осаждении NaOH повышение температуры приводит к уменьшению поверхности гидроксида магния, напротив, поверхность образцов, полученных осаждением водным раствором аммиака, не зависит от температуры осаждения, хотя и ниже «натриевых» образцов (рис. 44). При старении осадка в течение нескольких суток (рис. 45) как в маточном растворе, так и в дистиллированной воде, происходит уменьшение удельной поверхности. Хотя эти изменения незначительны. Это указывает на то, что основные процессы кристаллизации осадков происходят в процессе их получения.

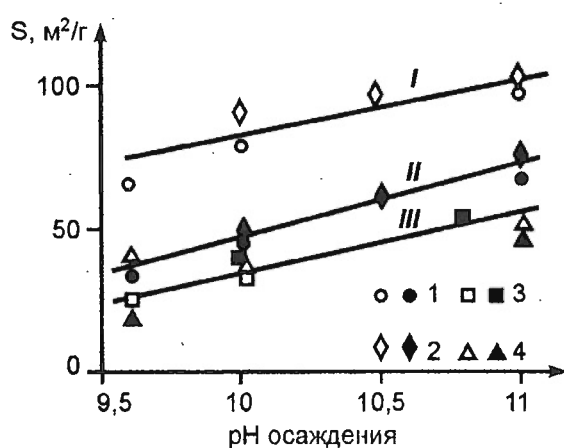


Рисунок 44. Влияние рН осаждения, природы аниона соли и осадителя на величину удельной поверхности $Mg(OH)_2$.

Осадитель: NaOH – 1, 2

NH_4OH – 3, 4

Анион: NO_3^- – 1, 3

Cl^- – 2, 4

Температура осаждения:

I – комнатная; II, III – 70 °С.

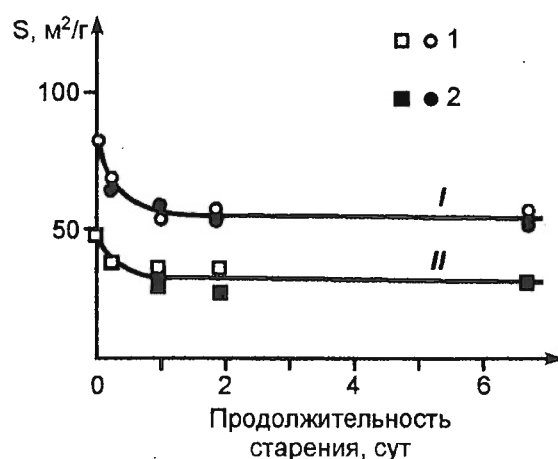


Рисунок 45. Влияние продолжительности старения на величину поверхности гидроксида магния, полученного осаждением NaOH из раствора азотнокислого магния.

1 – старение в маточном растворе;

2 – в дистиллированной воде;

I – осаждение при комнатной температуре;

II – при 70 °С.

Интересно отметить влияние природы осадителя на морфологию кристаллов. В случае образца гидроксида магния, полученного осаждением NaOH, образуются нитевидные агрегаты, величины поверхности которых, рассчитанные из рентгеновских и электронно-микроскопических данных, близки между собой (табл. 6.). При осаждении аммиаком вторичные кристаллы гидроксида магния срстаются в пластинки, образу-

щие сравнительно крупные призматические кристаллиты размером в несколько сотен нанометров.

Считается, что образование вторичных кристаллов при старении гидроксидов второй группы происходит за счет ориентированного срастания первичных монокристалликов.

К стадийной схеме формирования фазового состава и текстуры для гидроксидов второй группы можно добавить стадии, приведенные на рисунке 46.

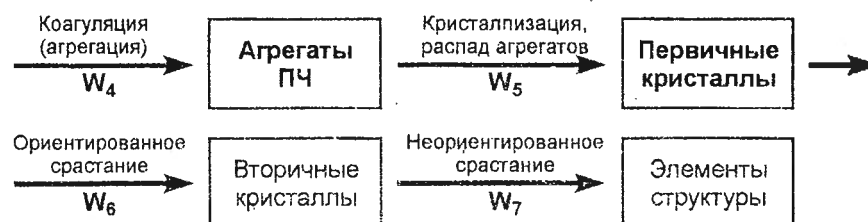


Рисунок 46. Схема формирования структуры легкокристаллизующихся гидроксидов.

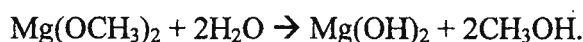
При осаждении в обычных условиях скорости W_4 , W_5 и W_6 настолько велики, что экспериментально после осаждения наблюдается образование только вторичных кристаллов или их агрегатов. Следует отметить, что механизмы образования первичных и роста вторичных кристаллов в литературе практически не изучены. Для объяснения механизма образования игольчатых и нитевидных частиц часто используют известные в коллоидной химии представления Толстого Н.А., согласно которым коллоидные частицы являются жесткими диполями, на много порядков превышающих дипольные моменты молекул. Естественно, что наличие у первичных частиц дипольного момента благоприятствует их ориентированному срастанию в иглы и нити. Учитывая относительно высокую растворимость гидроксидов данной группы, можно предположить, что срастание первичных кристаллов во вторичные происходит преимущественно с участием процессов растворения.

В настоящее время недостаточно раскрыты так же причины легкой кристаллизуемости гидроксидов этой группы. В качестве одной из причин рассматривается уже отмеченное в разделе 7.2.1. обстоятельство, что для этих гидроксидов типично образование моно- и биядерных аква-комплексов и не происходит образования ПГК при осаждении щелочами из водных растворов солей.

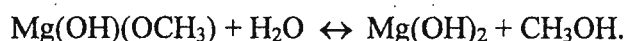
7.3.2.2. Получение гидроксидов магния и кальция по золь – гель методу

Существенного прогресса в области получения дисперсных гидроксидов магния и кальция удалось достигнуть в последние годы при использовании золь – гель метода через соответствующие алкоксиды магния и кальция. Рассмотрим некоторые аспекты этого метода на примере получения нанодисперсного гидроксида магния.

Получение гидроксида магния по золь – гель методу проводят гидролизом водной метоксиды (метилата) магния в среде метанола по реакции



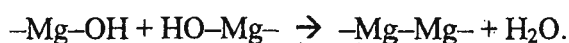
Однако даже при стехиометрическом количестве добавляемой воды гидролиз протекает не полностью, и образуются продукты, сохраняющие негидролизованые – OCH_3 группы



Использование в качестве исходных веществ:

- металлоорганического соединения, а не неорганической соли,
- проведение процесса в неводной среде,
- осуществление гидролиза водой, а не щелочью, –

приводит к *резкому снижению скорости гидролиза и в еще большей степени – скорости коагуляции*. Эти условия способствуют образованию полимерного геля. Кроме того, сохраняющиеся в частицах геля органические лиганды препятствуют процессу кристаллизации и образования вторичных кристаллов. Химический анализ гелей показывает, что отношение количества –ОН и – OCH_3 групп к магнию меньше стехиометрического, что предполагает в процессе формирования геля реакции между гидролизованymi продуктами



Однако при этом не исключается возможность образования менее прочных водородных ($\text{H}\dots\text{O}$) или $\text{Mg}\dots\text{O}$ связей между молекулами $\text{Mg}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в гелях.

Таким образом, при гидролизе метоксида магния последовательно протекают реакции гидролиза, поликонденсации с образованием частиц золя и гелеобразования. Удельная поверхность аэрогеля гидроксида магния, высушенного в сверхкритических

условиях, определяется размером частиц золя или глубиной протекания реакции поликонденсации. Соотношение скоростей гелеобразования и поликонденсации зависит от соотношения «вода: метоксид магния» в реакционной смеси. Если отношения больше 5, то это промотирует реакцию поликонденсации и размер частиц увеличивается. В области соотношений от 2 до 5 скорость гидролиза выше скорости поликонденсации и размер частиц минимальный. В наибольшей степени процессы гидролиза и гелеобразования ускоряются в присутствии толуола. Регулируя перечисленные выше параметры удается изменять удельную поверхность высушенных образцов от 500 (синтез в отсутствии толуола) до 1010 м²/г (табл. 7). Это является в своем роде уникальным результатом, поскольку существенно превышает величину удельной поверхности осадков, получаемых с использованием стандартных методов осаждения.

По аналогичной схеме, используя Ca(OCH₃)₂ в качестве исходного реагента, осуществляют синтез гелей и высушенных образцов Ca(OH)₂ с нанодисперсным размером частиц и высокой величиной удельной поверхности.

В заключение данного раздела необходимо отметить, что в рамках золь – гель технологии, по-видимому, необходимо осторожно подходить к разделению гидроксидов на группы по способности их к кристаллизации, применяемому в классическом осаждении.

Таблица 7. Влияние состава растворителя на текстурные характеристики аэрогелей гидроксида магния, полученных по золь – гель способу из метоксида магния Mg(OCH₃)₂.

| Текстурные характеристики | Отношение толуол / метанол (объемное) | | | |
|---|---------------------------------------|------|------|------|
| | 0 | 0.32 | 0.94 | 1.60 |
| S _{БЕТ} , (м ² /г) | 581 | 715 | 893 | 1011 |
| Общий объем пор, V (см ³ /г) | 1.03 | 1.04 | 1.46 | 1.50 |
| Объем микропор, V ₀ (см ³ /г) | 0.10 | 0.13 | 0.17 | 0.19 |
| V ₀ /V (%) | 10 | 13 | 12 | 13 |

7.3.3. Формирование труднокристаллизующихся гидроксидов

При старении гидроксидов третьей группы, полученных при осаждении из водных растворов неорганических солей, протекают более сложные процессы формирования их фазового состава и текстуры. В момент осаждения происходит образование, как правило, гелеобразных аморфных осадков. Однако в процессе старения, наряду с протеканием процессов кристаллизации и уменьшением величины поверхности образцов, происходят различные фазовые превращения, такие как, дегидратация, в результате ко-

торой тригидраты превращаются в моногидраты и далее в оксиды, или, наоборот, моногидраты гидратируются до тригидратов. Причем из всей группы можно выделить ряд гидроксидов, которые не удалось получить в окристаллизованном виде. Осадки некоторых элементов, например, Sn(IV), Sb(V), уже при осаждении образуют слабоокристаллизованные оксидные фазы. Для других элементов: Ti(IV), Zr(IV), образование кристаллической оксидной фазы наблюдается в процессе старения. В то же время существует большая группа гидроксидов, образующих в процессе старения кристаллические моно- и тригидраты: Cu(OH)₂, Al(OH)₃, AlOOH, Cr(OH)₃, CrOOH, FeOOH.

В этой связи гидроксиды третьей группы, используемые для приготовления однокомпонентных и многокомпонентных катализаторов, можно условно разделить на две подгруппы:

- А. Малорастворимые труднокристаллизующиеся гидроксиды Cu(II), Fe(III), Al(III), Cr(III).
- Б. Труднокристаллизующиеся гидратированные оксиды TiO₂·nH₂O, ZrO₂·nH₂O, SnO₂·nH₂O, Sb₂O₅·nH₂O.

Характерной особенностью свежеприготовленных осадков гидратированных оксидов является то, что максимальные величины удельной поверхности и пористости достигаются при осаждении при pH, близких к значениям pH изоэлектрической точки (ИЭТ). Отклонение pH осаждения от ИЭТ, как правило, приводит к снижению этих характеристик. Образование кристаллической фазы оксида в процессе старения на начальном этапе способствует дезагрегации образовавшейся пористой структуры осадка, после чего начинается вторичная агрегация и формирование пористой структуры уже кристаллической фазы оксида.

Возможные механизмы формирования фазового состава и текстуры гидроксидов третьей группы в процессе *старения* достаточно длительное время дискутируются в литературе. Для *объективности* изложения материала далее будут рассмотрены основные, в некоторых случаях противоположные, сложившиеся к настоящему времени подходы к объяснению экспериментальных результатов.

7.3.3.1. Кристаллизация через стадию растворения

Учитывая, что процессы кристаллизации гидроксидов третьей группы, сопровождаются фазовыми превращениями В.А. Дзисько, предложила приведенную на рисунке 45 схему их формирования.

Среди исследователей нет принципиальных расхождений во взглядах на протекающие стадии W_5 . Кристаллизация и образование первичных кристаллов сопровождается распадом аморфных агрегатов из первичных частиц. Этот распад может сопровождаться ростом удельной поверхности, измеряемой адсорбционными методами, если распаду подвергаются плотноупакованные аморфные агрегаты. Ключевое расхождение относится к описанию процессов образования новой фазы. В рамках схемы, предлагаемой Дзисько, это происходит через растворение гидроксида, образующегося на стадии W_5 .

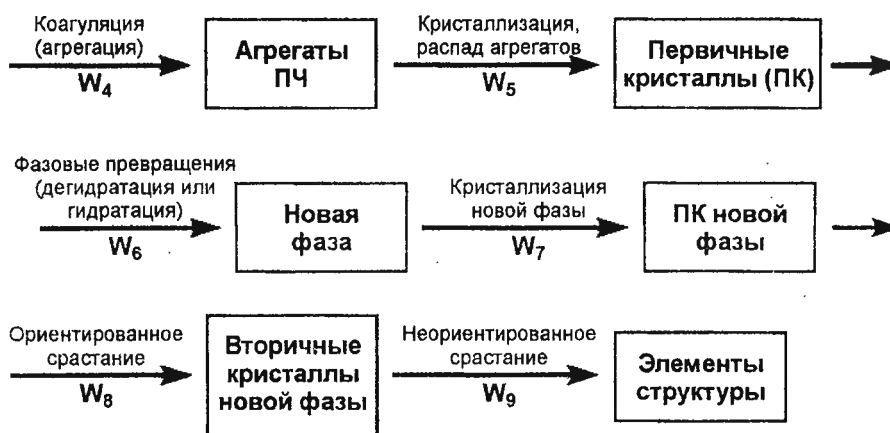


Рисунок 47. Схема формирования структуры труднокристаллизующихся гидроксидов.

На примере старения гидроксидов меди и алюминия рассмотрим основные экспериментальные доказательства, которые позволяли предположить протекание стадии растворения в процессе старения этих гидроксидов.

Гидроксид меди. Свежеосажденные осадки гидроксида меди синего цвета. В зависимости от условий осаждения, природы осадителя и осаждаемой соли меди, последовательности сливания реагентов свежие осадки различаются степенью окристаллизованности и величиной удельной поверхности и содержанием основных солей. В процессе старения в водных растворах они разлагаются до кристаллического оксида меди черного цвета. Процесс сопровождается индукционным периодом (рис. 48), и его продолжительность резко уменьшается при увеличении температуры раствора. Сразу после начала старения над осадком появляется голубоватая смесь, которая по мере старения превращается в опалесцирующий на свету коллоидный раствор голубовато-зеленого цвета. После полного превращения гидроксида в оксид раствор над осадком вновь становится бесцветным и прозрачным. По данным электронной микроскопии вначале коллоидные частицы имеют дифракционную картину $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Однако со временем интенсивность этих линий уменьшается, и появляются линии CuO . Процесс ста-

рения сопровождается изменением морфологии частиц и уменьшением поверхности осадка: мелкоигольчатые (нитевидные) кристаллиты гидроксида переходят в крупные соматоиды CuO . Следует отметить, что при старении в неводной среде образование фазы оксида меди не происходит. Совокупность полученных результатов позволила исследователям предположить, что в процессе старения происходит перерастворение гидроксида меди с последующей кристаллизацией менее растворимого оксида меди.

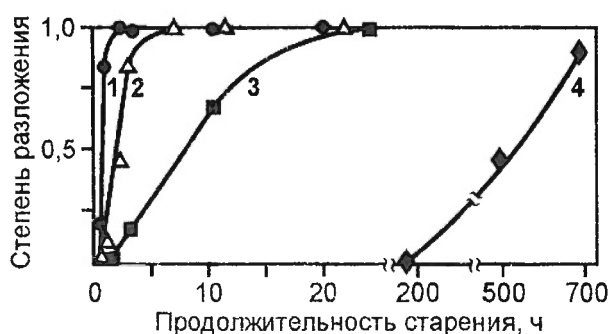


Рисунок 48. Влияние продолжительности старения в воде на степень разложения гидроксида меди при различных температурах: 1 – 100; 2 – 75; 3 – 50; 4 – 25 °С.

Гидроксид алюминия. Свежеосажденный при комнатной температуре и невысоких pH (≤ 7) гидроксид алюминия является рентгеноаморфным продуктом. В работах Дзисько с соавторами методами химического и дериватографического анализа было показано, что образующийся полимерный комплекс имеет следующий брутто-состав: $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3]_n$ или $[\text{Al}_4\text{O}_2 \cdot (\text{OH})_7 \cdot (\text{NO}_3)]_n$. При старении при низких температурах и pH достаточно длительное время не наблюдается существенных изменений в фазовом составе и поверхности осадка. Однако с повышением температуры и pH старения происходит гидролиз комплекса, в результате которого содержание нитратов в осадке уменьшается, и он начинает кристаллизоваться. Конечным продуктом распада является гидроксид с соотношением $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ около 1,5, характерным для псевдобемита.

Влияние продолжительности и pH старения на степень кристаллизации гидроксида алюминия показано на рисунке 49. Из приведенных данных видно, что изменение количества образующегося псевдобемита от времени старения при pH 9–11 имеет экстремальный характер: начиная с определенного момента времени доля окристаллизованного псевдобемита в осадке начинает уменьшаться, а на рентгенограммах появляются дифракционные линии байерита. Скорость достижения максимума резко увеличивается при увеличении pH старения. При старении длительное время в щелочной среде (pH 11) осадок на 40-50% состоит из байерита, но фаза псевдобемита еще присутствует.

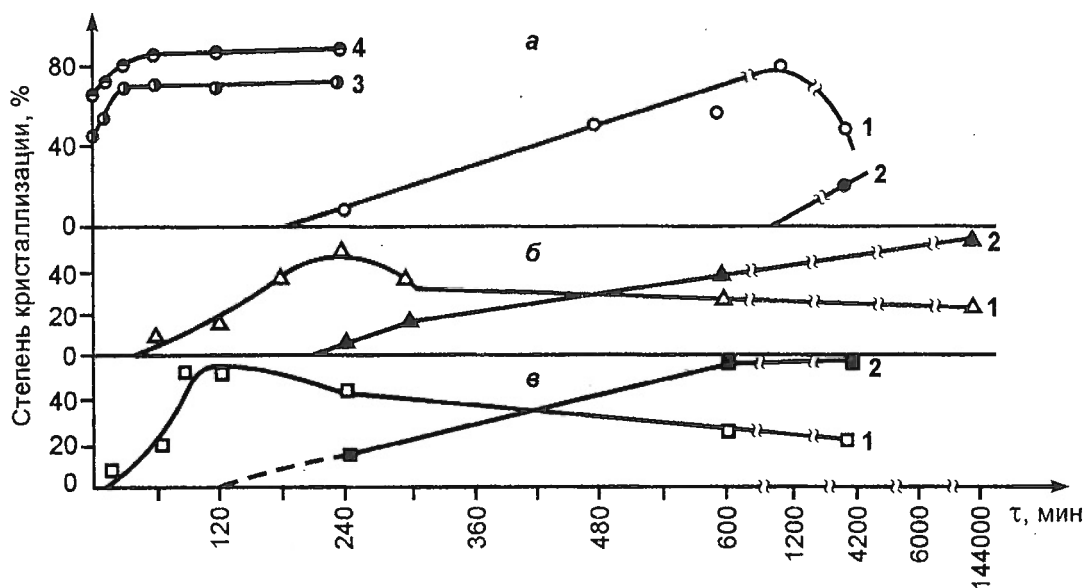
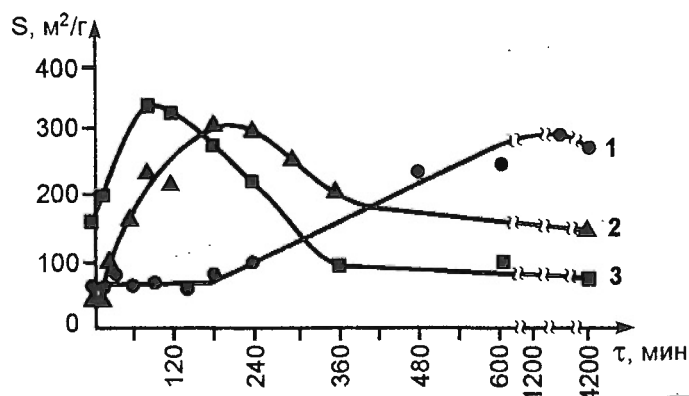


Рисунок 49. Влияние продолжительности, температуры и рН старения на степень кристаллизации гидроксида алюминия.
 Значения рН: а – 9; б – 10; в – 11.
 Температура 20 °С: 1 – псевдобемит; 2 – байерит.
 Температура 50 °С: 3 – псевдобемит.
 Температура 70 °С: 4 – псевдобемит.

Характерно, что аналогичную экстремальную форму имеют и кривые изменения величины удельной поверхности осадка в процессе старения (рис. 50, 51). В этом случае время достижения максимальной величины поверхности и абсолютное значение ее при увеличении рН и температуры так же возрастают. Необходимо отметить, что при старении при $\text{pH} \geq 10$ начало снижения величины удельной поверхности совпадает со временем появления байерита в осадке. Максимальная величина поверхности, достигаемая в процессе старения гидроксида алюминия, близка к $500 \text{ м}^2/\text{г}$. Рассчитанный из этой величины размер частиц составляет около 4 нм, что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии.

Рисунок 50. Изменение величины поверхности образцов гидроксида алюминия при старении при комнатной температуре при различных рН: 1 – 9; 2 – 10; 3 – 11.



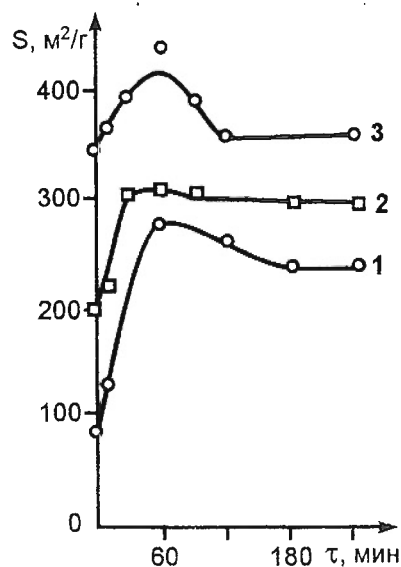
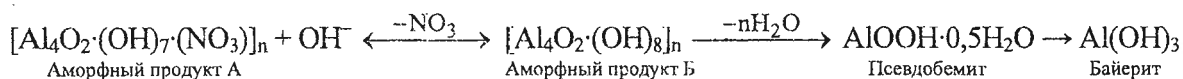


Рисунок 51. Влияние температуры и pH старения на величину поверхности образцов гидроксида алюминия.
 1 – pH 7, 70 °C;
 2 – pH 7, 90 °C;
 3 – pH 9, 70 °C.

На основании изложенных выше экспериментальных данных было сформулировано следующее практически важное правило для приготовления носителей и катализаторов на основе оксида алюминия:

- При получении высокодисперсного псевдобемита необходимо осаждение и старение проводить при pH не выше 9 и температурах 50-70 °C.
- Для формирования высокодисперсного байерита необходимы более высокие значения pH, но более низкие температуры.
- При осаждении и старении в стандартных условиях очень сложно получить фазово-чистые осадки.

Была так же предложена возможная схема формирования фазового состава гидроксида алюминия в процессе старения:



Из этой схемы следует, что образование псевдобемита происходит путем дегидратации аморфного продукта Б за счет протекания в твердой фазе осадка конденсационно-полимеризационных процессов, при которых из высокогидратированного геля выделяются химически связанные ионы NO_3^- и вода. Предполагается, что образование байерита идет через растворение псевдобемита, а лимитирующей стадией процесса является возникновение зародышей новой фазы байерита.

Приведенная точка зрения была достаточно популярна в научной литературе лет 20-30 назад. Она и сейчас имеет немало сторонников. В разделе 7.3.3.2. мы более детально остановимся на других взглядах на процесс формирования гидроксида алюми-

ния, здесь же отметим, то явное противоречие, которое оставили без внимания сторонники перехода псевдобемита в байерит. С термодинамической точки зрения структура бемита является самой стабильной. Об этом свидетельствует тот факт, что все гидроксиды алюминия при обработке в гидротермальных условиях при высоких температурах и давлениях переходят в бемит. Поэтому остается не понятным, почему гидроксид алюминия псевдобемитной модификации в процессе старения в тех же условиях не продолжает совершенствовать свою структуру, переходя в более упорядоченную родственную фазу бемита, а начинает растворяться, чтобы перейти в тригидратную байеритную форму.

При рассмотрении процессов формирования гидроксидов с учетом стадии растворения принципиально важным следствием для приготовления катализаторов является то обстоятельство, что *не только дисперсность, но и фазовый состав продуктов осаждения определяются как условиями осаждения, так и условиями старения*. В тех случаях, когда эта точка зрения верна, изменяя температуру и pH старения можно ускорить или замедлить как скорость кристаллизации, так и протекание процессов дегидратации или гидратации получаемых продуктов.

7.3.3.2. Теория кристаллизации малорастворимых гидроксидов по механизму ориентированного наращивания

7.3.3.2.a. Основные положения теории

В цикле исследований, выполненных Р.А. Буяновым и О.П. Криворучко с сотрудниками, было установлено, что кристаллизацию малорастворимых гидроксидов, относящихся к третьей группе, не удастся полностью описать в рамках существующих подходов классической теории кристаллизации через стадию растворения. Авторами была сформулирована теория, названная «теорией кристаллизации малорастворимых гидроксидов по механизму ориентированного наращивания». Не останавливаясь из-за недостатка места на огромном экспериментальном и теоретическом материале, лежащем в основе данной теории, рассмотрим только основные ее положения в применении к синтезу катализаторов на основе индивидуальных гидроксидов Fe(III), Al(III), Cr(III). Причем рассматривать эти положения мы будем не в порядке очередности протекания стадий формирования гидроксидов, а в их приоритетном значении, как это формулировали авторы теории.

Положение 1. Кристаллизация аморфных малорастворимых гидроксидов идет не через растворение высокодисперсных (3-6 нм) первичных частиц, а осуществляется в объеме каждой частицы путем перестройки ее полимерной структуры. В момент начала процесса кристаллизации наблюдается разрушение агрегатов из ПЧ.

Это положение относится к стадии **К1** на рисунке 52, на котором схематически представлена кристаллизация гидроксида железа в рамках данной теории.

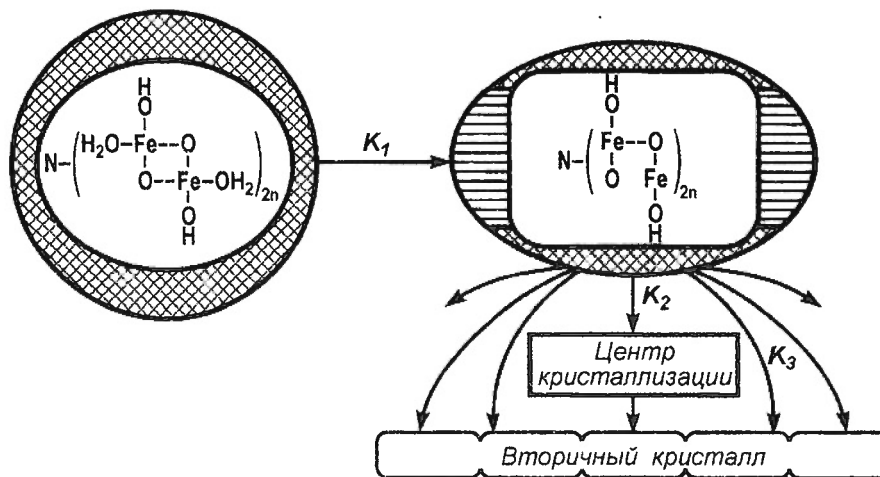


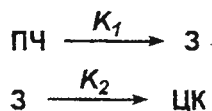
Рисунок 52. Схема кристаллизации гидроксида железа.

Следует отметить, что представления о распаде агрегатов в момент начала процесса старения согласуются с представлениями Дзисько, приведенными на схеме на рис. 33.

Положение 2. В процессе старения осадка в определенные периоды времени можно выделить частицы, существенно отличающиеся по степени их окристаллизованности:

- первичные частицы (ПЧ) с четко выраженной полимерной структурой,
- частично окристаллизованные частицы, называемые в рамках данной теории зародышами (З)*,
- хорошо окристаллизованные частицы – центры кристаллизации (ЦК).

Образование зародышей и центров кристаллизации протекает по схеме:



* Во избежание путаницы с термодинамическим определением зародыша новой фазы (см. раздел 7.2.3.) под введенным авторами рассматриваемой теории термином «зародыш» (З) будем далее понимать зародыш кристаллической фазы.

Положение 3. Вторичные кристаллы (ВК) образуются за счет ориентированного наращивания ЦК и З и имеют блочную мозаичную структуру.



Причины ориентированного наращивания центров кристаллизации зародышей и образования ВК обусловлены наличием *анизотропных свойств у зародышей*. Однако центры кристаллизации между собой не взаимодействуют из-за ничтожно малой их растворимости. Характер ориентации и морфология получаемого кристалла определяется физико-химическими свойствами каждой конкретной системы и зависит от рН, температуры и времени старения. Регулируя эти параметры в процессе кристаллизации в зависимости от природы осадков можно выращивать пластины, иголки, дендриты и т.д.

Размер ПЧ осадка приблизительно равен размеру ПЧ золя и, следовательно, определяется условиями формирования и старения золя. В процессе перестройки полимерной структуры (за счет протекания реакций дегидратации, оксоляции и тп.) образующийся размер ЦК может быть несколько меньше размера ПЧ, но все же определяется размером частиц золя. Максимальная дисперсность осадка, а, следовательно, и величина удельной поверхности до начала процесса роста ВК, определяется размером ПЧ золя. Нетрудно заметить, что в этом аспекте положения данной теории полностью совпадают с основными положениями золь – гель метода.

Изменяя условия старения и регулируя за счет этого скорости каждой конкретной стадии кристаллизации можно существенно изменять дисперсность получаемого осадка, распределение частиц по размерам и пористую структуру осадка. Здесь можно четко выделить две области кристаллизации в зависимости от соотношения скоростей стадий:

А) $K_1 > K_2 > K_3$ – скорость образования зародышей значительно выше скорости образования вторичных кристаллов. В этом случае можно получить высокодисперсные *монопористые осадки*.

Б) $K_1 > K_3 > K_2$ – скорость образования зародышей высока, но скорость образования вторичных кристаллов значительно превышает скорость образования центров кристаллизации. В определенный момент времени, когда в осадках образуется достаточное количество ВК, но еще сохраняется значительная доля З и ЦК, осадки могут быть приблизительно бидисперсными и *бипористыми*.

Регулирование соотношения скоростей этих стадий возможно за счет регулирова-

ния условий старения осадков – температуры, рН, а также изменением ионной силы и химической природы маточного раствора.

В целом характер изменения удельной поверхности в процессе старения осадков в зависимости от природы агрегатов можно представить в виде кривых двух типов (рис. 53). Для *плотнупакованных (упорядоченных) агрегатов* зависимость должна иметь экстремальный характер. Участок 1 на рис. 53-А связан с ростом удельной поверхности из-за распада агрегатов. На участке 2 происходит образование зародышей и центров кристаллизации, не приводящее к изменению поверхности. С началом образования вторичных кристаллов (участок 3) поверхность начинает снижаться. Когда будут израсходованы все зародыши, процесс роста кристаллов и снижения поверхности должен прекратиться.

Здесь следует обратить внимание на то, что экстремальный характер зависимости удельной поверхности от времени старения не противоречит сформулированному в разделе 3.5 положению, согласно которому поверхность дисперсных тел самопроизвольно не может увеличиваться. В данном случае речь идет о *наблюдаемой* величине удельной поверхности, определяемой адсорбционными методами. При образовании плотнупакованных агрегатов из высокодисперсных аморфных ПЧ свободные промежутки между частицами становятся недоступными для молекул адсорбата. При этом следует иметь ввиду, что размер ПЧ в агрегатах и после их распада сохраняется приблизительно одинаковым.

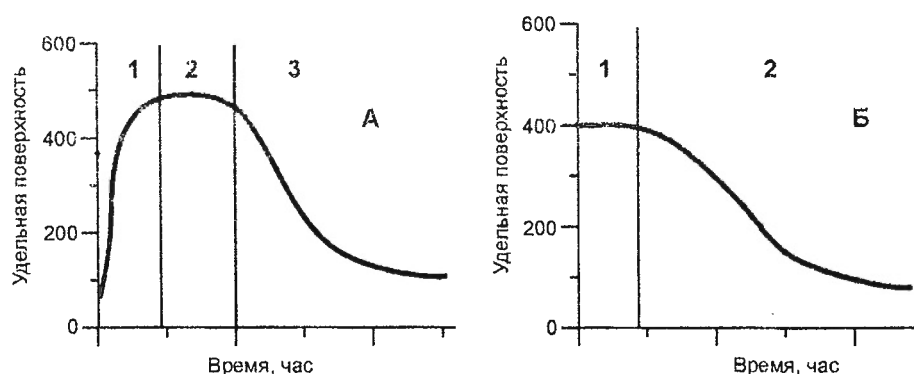


Рисунок 53. Схематичное представление изменения величины поверхности при старении осадков труднокристаллизующихся гидроксидов
А – плотнупакованные (упорядоченные) агрегаты;
Б – рыхлые (неупорядоченные) агрегаты.

Для *рыхлых (неупорядоченных) агрегатов* процесс их распада не должен приводить к заметному изменению величины поверхности (участок 1 рис. 53-Б). Поэтому, для таких агрегатов удельная поверхность может сохраняться постоянной, или сни-

жаться при образовании вторичных кристаллов.

Положение 4. Состав ПЧ, а так же химический и фазовый состав осадков в целом определяется природой и составом «тупиковых или ключевых» полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) в растворе и не зависит от условий старения (в области значений рН, при которых не происходит перерастворение осадка).*

Общая схема формирования осадка представляется как последовательное протекание следующих стадий:

**Мономер ↔ димер ↔ ПГК ↔ (ПГК)_N = первичная частица золя (ПЧ) ↔
↔ неупорядоченные (упорядоченные) агрегаты ПЧ.**

В чем отличие данной схемы от описанных в литературе и неоднократно рассматриваемых нами выше схем? Обычно в литературе подразумевается, что при протекании процессов полимеризации и поликонденсации полимерная цепь растет непрерывно вплоть до достижения размера и молекулярного веса, соответствующих коллоидным частицам. При этом предполагается формирование в растворах широкого набора полимерных частиц, исходя из того, что частицы золя могут быть разного размера. В рамках рассматриваемой теории полагается, что размер полимерных комплексов ограничен. В ряду взаимных превращений существуют «ключевые» ПГК, при взаимодействии которых образуются ПЧ. Размер ПЧ в этой связи определяется количеством «ключевых» ПГК, провзаимодействовавших между собой на стадии поликонденсации.

Направление поликонденсации и состав образующихся ПГК определяются:

- химической природой осаждаемого катиона металла,
- абсолютной концентрацией соли в растворе,
- природой аниона,
- соотношением $\aleph = OH / Me$ (или рН раствора),
- температурой раствора.

Положение 4. а). Важным следствием для приготовления катализаторов из приведенной выше схемы является сравнительно медленное установление равновесия на стадиях образования ПГК с достаточно большим числом атомов металла.

* Старое название, в последствие замененное авторами на «ключевые» ПГК.

7.3.3.2.6. Практические аспекты применения теории

Гидроксид Al (III)

Согласно представлениям теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов по механизму ориентированного наращивания в определенных условиях процесс формирования гидроксидов алюминия можно проводить по одному из двух направлений:

1. $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+} \leftrightarrow \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+} \leftrightarrow$
 $\leftrightarrow \text{ПЧ}_1 \text{ (золь)} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \text{ (байерит)};$
2. $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+} \leftrightarrow \text{Al}_7\text{O}_2(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+} \leftrightarrow$
 $\leftrightarrow \text{ПЧ}_2 \text{ (золь)} \leftrightarrow \text{AlOOH (псевдобемит)}.$

В приведенных авторами теории схемах, по-видимому, пропущено образование лабильных, экспериментально ненаблюдаемых комплексов с количеством катионов $\text{Al}^{3+} > 2$, поскольку представляется кинетически маловероятным, чтобы комплекс Al_2 находился в равновесии непосредственно с комплексом Al_{13} или Al_7 .

В целом эти схемы отражают предельные ситуации. Обычно в растворах в процессе поликонденсации существуют обе ключевых формы ПГК Al(III). Состав и структура ПГК и формирующихся из них ПЧ существенно зависят от *химической природы анионов соли* алюминия и концентрации раствора.

На рисунке 54 приведены области преимущественного образования в растворе одного из комплексов в зависимости от концентрации $[\text{Al(III)}]$ в растворе и природы аниона исходной соли алюминия.

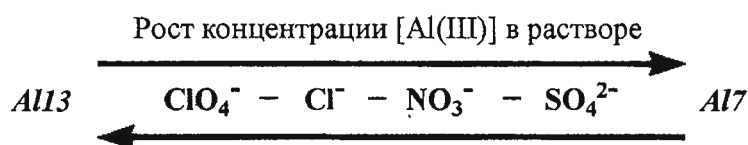


Рисунок 54. Схематическое представление областей преимущественного образования ПГК Al_{13} и Al_7 при поликонденсации.

Так, комплекс Al_{13} преимущественно образуется в разбавленных растворах азотнокислого алюминия или лучше перхлората алюминия. Сульфат – ион препятствует формированию ПГК Al_{13} и при достаточно высоких концентрациях может полностью исключить его образование. Напротив, для получения комплекса Al_7 поликонденсацию необходимо проводить в концентрированных растворах сульфата алюминия.

В процессе осаждения при $\text{pH} < 8$ ближний порядок в аморфных гидроксидах генетически связан со структурой соответствующего ПГК, и осадок содержит одну или две разновидности аморфных гидроксидов в зависимости от количества образовавшихся в растворе ПГК.

Если процессы поликонденсации вести в направлении образования преимущественно ПГК Al13 или Al7, то в осадок выпадают их плотноупакованные агрегаты с периодическими структурами типа молекулярных кристаллов. Удельная поверхность таких осадков, определенная по методу БЭТ, крайне мала и не превышает 0,1 м²/г. Различия в структуре ПГК Al7 и Al13 приводят к их «несовместимости». При сопоставимых концентрациях данных комплексов в растворах в осадок выпадают менее упорядоченные агрегаты. В стандартных экспериментах осаждение обычно проводят из растворов азотнокислых солей средних концентраций, содержащих оба ПГК алюминия. Удельная поверхность получаемых таким образом аморфных осадков составляет 70-100 м²/г. Процесс старения гидроксида алюминия характеризуется распадом плотноупакованных агрегатов, что приводит к резкому увеличению удельной поверхности. Максимальная величина поверхности в зависимости от природы осадков и условий старения и может достигать 350-420 м²/г (см. рис. 50, 51).

В процессе кристаллизации происходит перестройка полимерной структуры ПГК Al(III). При этом из ПГК Al13 формируется байерит, а из ПГК Al7 псевдобемит. Характерно, что при старении даже в типично «байеритных» условиях (рН=10,5) доля алюминия, содержащегося в байерите и псевдобемите, практически совпадает с долей Al(III), связанного в исходных растворах, соответственно, в форме ПГК Al13 и ПГК Al7, если осаждение проводить в «равновесных» условиях (таблица 8). Под «равновесными» понимаются условия, когда используются растворы азотнокислого алюминия, в которых перед осаждением в специально подобранных условиях проведена поликонденсация аква-ионов Al(III). Если осаждение проводить без предварительной поликонденсации в так называемых «неравновесных» условиях, фазовый состав получается совершенно иной и, как видно из таблицы 8, в серии из трех экспериментов он плохо воспроизводится. Таким образом, традиционное осаждение часто осуществляется в неравновесных условиях, поскольку состав комплексов алюминия в не контролируется, и в этом случае фазовый состав осадков сильно зависит как от условий осаждения, так и старения осадков.

Таблица 8. Зависимость фазового состава продуктов старения при pH 10.5 гидроксидов Al(III) от состава исходных растворов и условий получения осадка.

| Номер серии и концентрация раствора Al(NO ₃) ₃ | «Равновесные» условия | | «Неравновесные» условия |
|---|---|-----|---|
| | Состав растворов α(Al _i) по данным ЯМР ²⁷ Al | | Фазовый состав продуктов старения мас.% |
| | Комплекс | α | |
| I – разбавленный раствор | Al13 | 0,8 | Байерит – 70 Гиббсит – 10 |
| | Al7 | 0 | Псевдобемит – 20 |
| | Al1 + Al2 | 0,2 | |
| II – промежуточная концентрация | Al13 | 0,5 | Байерит – 30 Гиббсит – 10 |
| | Al7 | 0,3 | Псевдобемит – 60 |
| | | 0,2 | |
| III – концентрированный раствор | Al13 | 0,2 | Байерит – 10 Гиббсит – следы |
| | Al7 | 0,6 | Псевдобемит – 90 |
| | Al1 + Al2 | 0,2 | |
| | Al7 | 0,6 | |
| | Al1 + Al2 | 0,2 | |

Гидроксид Fe(III)

Основными этапами формирования аморфных гидроксидов Fe(III) являются образование димеров, двойных полимерных молекул состава FeOОН · x H₂O и при взаимодействии последних образование ПЧ с размерами ~ 4 нм. Состав «ключевых» ПГК точно не установлен. Предполагается, что в их состав входит от 3 до 4 атомов железа. Формирование двойных полимерных молекул сопровождается процессами оксоляции. Ближний порядок в расположении атомов «Fe(III) – O²⁻, OH⁻» практически соответствует тому, который имеют конечные продукты: кристаллические гидроксиды FeOОН. Отличие от последних состоит лишь в том, что в ПГК Fe(III) часть координационных мест катионов занята молекулами воды, и это служит основным препятствием для образования дальнего порядка в объеме первичных частиц. Экспериментально установлено наличие в объеме ПЧ аморфных гидроксидов Fe(III) локальных областей размером ~ 0,1 нм с упорядоченным расположением атомов, характерным для гетита (α-FeOОН), т.е. ПЧ имеют субструктуру и достаточно «рыхлое» строение. Эти особенности поликонденсации акваионов Fe(III) и формирования ПЧ составляют принципиальное отличие механизма образования гидроксидов Fe(III) от механизма образования, например, гидроксидов Al(III). При коагуляции ПЧ Fe(III) образуются неупорядоченные агрегаты

с удельной поверхностью 200-400 м²/г.

При кристаллизации аморфных гидроксидов Fe(III) уже не требуется столь глубокая перестройка ПГК. Необходимо лишь заместить в первой координационной сфере некоторой части катионов молекулярную воду (или анионы исходной соли) на оксо- и гидроксогруппы. Реакции замещения требуют меньших энергетических затрат, чем перестройка самих ПГК. Поэтому скорость кристаллизации таких систем, как гидроксиды Fe(III), выше, чем гидроксидов Al(III), Cr(III) и т.д.

Для систем, склонных к оксоляции ПГК в процессе полимеризации, существует зависимость фазового состава продуктов старения аморфных гидроксидов от pH старения при заданной температуре. Так при pH < 8 при старении гидроксида алюминия образуется гематит – α-Fe₂O₃, при pH > 8 основным продуктом старения является гетит – α-FeOOH.

В области температур от 20 до 100 °С при старении реализуется только маршрут Б (см. стр. 138) соотношения скоростей отдельных стадий кристаллизации, а кривые изменения удельной поверхности во время старения являются типичными для старения неупорядоченных агрегатов (рис. 55).

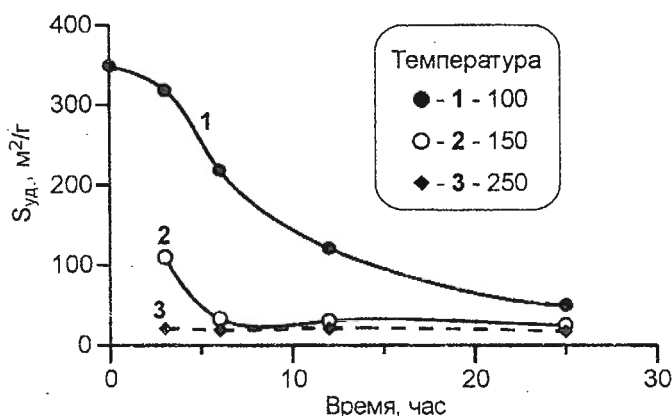
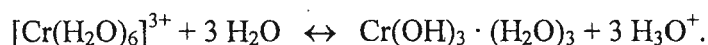


Рисунок 55. Изменение удельной поверхности по данным метода БЭТ во времени старения α-FeOOH при pH 12 при различных температурах.

Гидроксид Cr(III)

Кристаллический гидроксид хрома удается получить при осаждении в специальных условиях только из раствора моноядерного гексааквакатиона [Cr(H₂O)₆]³⁺ по механизму депротонизации

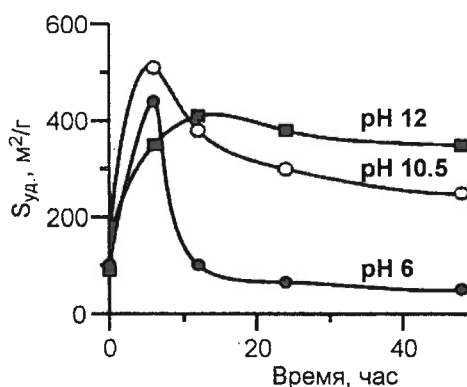


При осаждении через ПГК Cr(III) образуется аморфный гидроксид состава Cr(OH)₃ · x H₂O (x=2-3). Предполагается, что ядерность ПГК хрома от 3 до 7. Структура

кристаллического гидроксида хрома аналогична слоистой структуре байерита. Предполагается, что слоистую байеритоподобную структуру имеет и аморфный гидроксид. Свежеосажденные гидроксиды хрома состоят из плотноупакованных агрегатов ПЧ (размером агрегатов 30-40 нм) и удельной поверхностью 70-100 м²/г. Распад агрегатов в процессе старения приводит к росту поверхности до 500-650 м²/г (рис. 56). Процесс кристаллизации гидроксида хрома протекает с заметной скоростью только при старении в гидротермальных условиях. Интересно, что до температур не выше 150 °С реализуется маршрут старения по схеме А, т.е. кристаллизация идет без образования вторичных кристаллов. Образующиеся при этом кристаллические частицы имеют размер порядка 6 нм. С увеличением температуры старения происходит переход от схемы А к схеме Б и конечными продуктами являются ВК с размерами 20-70 нм при старении соответственно при температурах 250 и 350 °С.

Другой характерной особенностью старения гидроксида Cr(III) является уменьшение скорости кристаллизации при увеличении рН маточного раствора. Особенностью гидроксида хрома является так же то, что процесс старения и фазовый состав не зависит от рН старения. В тоже время фазовый состав сильно зависит от температуры старения: ниже 400 °С образуется α-CrOOH, а выше – кристаллический оксид Cr₂O₃.

Рисунок 56. Изменение удельной поверхности по данным метода БЕТ во времени старения гидроксида Cr(III) при температуре 200 °С и различных рН.



7.4. Получение многокомпонентных катализаторов методом соосаждения

7.4.1. Общие вопросы

Хотя индивидуальные гидроксиды находят применение для синтеза носителей и катализаторов, их доля в общем объеме производимых в настоящее время катализаторов и носителей относительно мала по сравнению с бинарными или более сложными системами. Одним из распространенных способов получения многокомпонентных ка-

тализаторов является метод соосаждения. Еще в ранних работах сложилось мнение, что при соосаждении достигаются:

- высокая дисперсность осажденных компонентов;
- высокая степень гомогенизации компонентов.

Такое состояние системы обеспечивает большую скорость и глубину твердофазного взаимодействия компонентов при прокаливании, что крайне благоприятно в тех случаях, когда активным компонентом катализатора являются сложные оксиды стехиометрического или нестехиометрического состава. Еще большего прогресса удастся достигнуть, если взаимодействие компонентов с образованием химических соединений происходит уже на стадии соосаждения.

Высокая дисперсность и гомогенное распределение предшественников выгодна так же при получении нанесенных катализаторов. Однако в этом случае легкость взаимодействия компонентом может играть как положительную, так и отрицательную роль.

Однако при получении смешанных гидроксидных систем с различной растворимостью осаждаемых компонентов достаточно трудно добиться однородного состава осадка. В этом случае осаждение может происходить не одновременно, а будет зависеть от рН осаждения. До недавнего времени существовало понятие о так называемом *дробном осаждении*, которое реализуется, если осаждаемые гидроксиды существенно различаются значениями рН начала осаждения. Проанализировав данные таблицы 5 можно подобрать соответствующие бинарные композиции на основе, например, гидроксидов кальция, магния или марганца с другими гидроксидами. Первыми при осаждении из смешанных кислых растворов должны выпадать осадки гидроксидов с меньшим значением рН осаждения. Существенного расслоения системы можно ожидать, если осаждение проводить при переменном значении рН, приливая щелочь к раствору солей и доводя, таким образом, конечное значение рН до величины, соответствующей полному осаждению второго компонента. Принципиальным для таких систем является так же выбор условий при осаждении при постоянном значении рН. Однако в литературе имеется ряд публикаций, например, для системы гидроксидов $Al(III) - Mg(II)$, в которых показано, что при совместном осаждении при значениях рН (≈ 4), значительно ниже, чем рН начала осаждения гидроксида магния, в осадок одновременно выпадают аморфные гидроксиды алюминия и магния. Анализ осадков показал, что они представляют собой продукты взаимодействия соосаждаемых гидроксидов, которые в процессе старения кристаллизуются в гидроксоалюминаты магния различного состава.

В свете вышеизложенного несомненный интерес при разработке научных основ приготовления катализаторов методами соосаждения является получение ответа на такие принципиальные вопросы:

1. От каких физических и химических свойств системы зависит наличие или отсутствие взаимодействия между соосаждаемыми компонентами?

2. Можно ли предсказать наличие или отсутствие взаимодействия между компонентами при соосаждении?

3. Как процессы взаимодействия компонентов зависят от условий получения осадков: рН и температура осаждения, соотношение компонентов, природа исходных соединений и др.?

4. Как наличие или отсутствие взаимодействия в системе влияет на глубину осаждения, однородность осадков, на скорость кристаллизации получаемых сложных осадков?

5. Как зависит состав сложных осадков и их дисперсность от условий старения?

Исследованию соосажденных систем посвящено громадное число публикаций, однако, систематизация и обобщение влияния различных факторов на процесс формирования фазового состава и поверхности соосажденных систем выполнена значительно хуже по сравнению с индивидуальными гидроксидами. Обусловлено это тем, что выпадающие в осадок гидроксиды, как правило, рентгеноаморфные и их фазовый состав достаточно трудно идентифицировать.

В литературе неоднократно предпринимались попытки классифицировать бинарные осадки по некоторым наиболее характерным их признакам. Среди этих признаков наиболее важными являются:

1. Кислотно-основные свойства соосажденных гидроксидов.

Образование химических соединений можно ожидать при наличии существенного различия в этих характеристиках. Действительно при старении систем, содержащих гидроксиды алюминия, хрома и железа образуются соответствующие алюминаты, хромиты и ферриты состава $Me^{II}Me_2^{III}O_4 \cdot nH_2O$, где Me^{II} – Mg, Ni, Zn и др., Me_2^{III} – Al, Cr, Fe и др.

2. Структура кристаллической решетки соосаждаемых гидроксидов.

Изоморфные гидроксиды металлов с близкими значениями ионных радиусов могут давать твердые растворы замещения двух типов:

- непрерывной растворимости, например, система $Ni(OH)_2 - Mg(OH)_2$.

- ограниченной растворимости: система $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$.

Если же в изоморфных системах гидроксидов двух- или трехвалентных металлов катионы значительно отличаются по величине ионных радиусов, то взаимодействие между компонентами не происходит. Примером может служить система $\text{Ni}(\text{OH})_2 - \beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$, изоморфные компоненты которой из-за большой разности в размерах ионных радиусов (0,074 нм для Ni^{2+} и 0,099 нм для Cd^{2+}) не дают твердых растворов замещения, а образуют механическую смесь гидроксидов. Еще более проблематично ожидать взаимодействия между гидроксидами в случае различия их кристаллических структур.

3. Структурная «совместимость» или «несовместимость» полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) осаждаемых металлов.

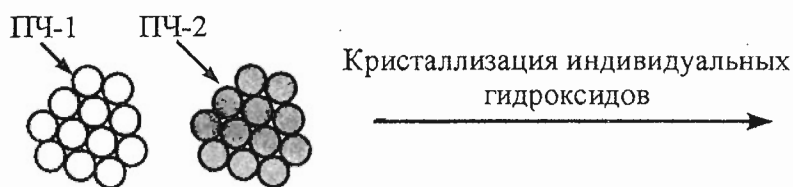
7.4.2. Классификация уровней взаимодействия гидроксидов при соосаждении

Несмотря на несомненную важность при рассмотрении процессов взаимодействия гидроксидов учитывать их кислотно-основные и структурные свойства, наличие такой информации часто является недостаточным для описания свойств соосажденных *аморфных гидроксидов* и закономерностей их последующего старения.

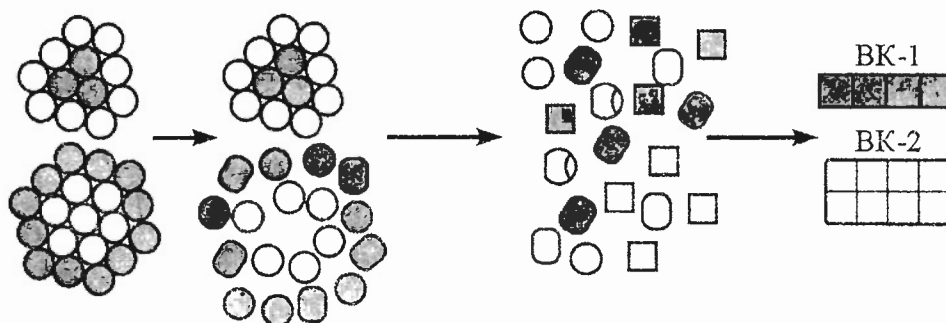
К настоящему времени наиболее рациональным можно признать подход, основанный на учете перечисленных выше кислотно-основных и структурных характеристик в сочетании с данными о закономерностях поликонденсации аква-ионов осаждаемых металлов в смешанных растворах солей и рассмотрении процессов взаимодействия компонентов в зависимости от химической природы и структуры аква-ионов осаждаемых металлов. Этот подход был предложен авторами теории кристаллизации гидроксидов по механизму «ориентированного наращивания». В развитии данного механизма для соосажденных систем была предложена *классификация уровней (глубины) взаимодействия компонентов* при соосаждении. Была сформулирована и для некоторых систем экспериментально проверена гипотеза о структурной «совместимости» или «несовместимости» ПГК осаждаемых металлов. Анализ структурных свойств ПГК и индивидуальных гидроксидов позволяет предсказывать взаимодействия соосаждаемых компонентов.

Возможные варианты взаимодействия схематически представлены на рис. 57.

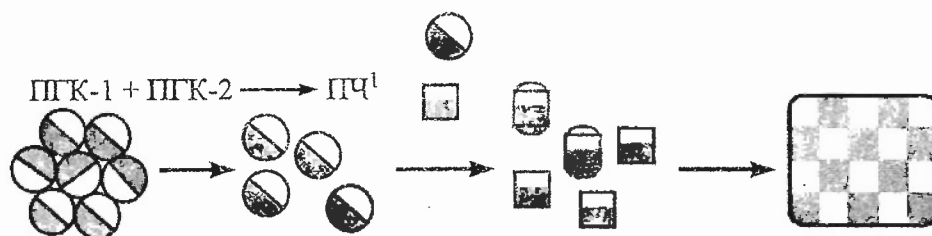
I. Отсутствие взаимодействия



II. Формирование смешанных агрегатов, содержащих первичные частицы индивидуальных гидроксидов



III. Взаимодействие на уровне ПГК с образованием первичных частиц нового состава



IV. Взаимодействие на стадии поликонденсации с образованием гетероядерных гидроксокомплексов [...M₁ - O²⁻, OH⁻ - M₂...] (ГПГК)



Рисунок 57. Схематическое изображение уровней взаимодействия между компонентами при сосаждении гидроксидов и последующем старении.

1. В процессе осаждения образуются первичные частицы индивидуальных гидроксидов. При коагуляции из них формируется смесь агрегатов, каждый из которых содержит частицы одного сорта (уровень I). Этот вариант можно рассматривать в качестве предельного случая «несовместимых» ПГК, когда в системе практически нет взаимодействия.

2. При сосаждении формируются смешанные агрегаты, содержащие первичные частицы различных индивидуальных гидроксидов (уровень II). Нетрудно заметить, что при таком взаимодействии не происходит образование новых химических соединений,

а входящие в состав смешанных агрегатов ПЧ удерживаются слабыми коагуляционными связями.

3. Осадки соосажденных гидроксидов состоят из первичных частиц, полимерная структура которых образована ПГК различных металлов (уровень III). Взаимодействие в таких системах более глубокое и оно осуществляется на уровне ПГК.

4. Взаимодействие осуществляется путем образования на стадии поликонденсации аква-ионов смешанных (гетерополиядерных) гидроксокомплексов, из которых далее формируются первичные частицы осадков (уровень IV). В таких системах достигается наивысшая степень гомогенизации, а взаимодействие осуществляется на молекулярном уровне.

Не вызывает сомнения, что представленная классификация носит несколько идеализированный характер, поскольку она определяет предельные варианты различных взаимодействий. В реальных системах в зависимости от химической природы и соотношения компонентов могут реализоваться одновременно сразу несколько вариантов.

Проиллюстрируем предлагаемую классификацию на примере некоторых бинарных систем, для которых выше были рассмотрены индивидуальные свойства составляющих их гидроксидов.

7.4.2.1. Аморфные гидроксиды Al(III) – Fe(III) и Cr(III) – Fr(III)

В процессе поликонденсации аква-ионов Al(III), Cr(III) и Fe(III) образуются ПГК, отличающиеся друг от друга по структуре и химическому составу. Так ПГК Al(III) и Cr(III) содержат фрагменты, характерные для слоистых «байеритоподобных» структур (шестиугольные кольца $[\text{MeO}_6 - \text{октаэдр}]$), тогда как ПГК Fe(III) состоят из групп, близких в структурном отношении к оксигидроксидам. Это позволяет сформулировать гипотезу о структурной «несовместимости» ПГК Al(III) или Cr(III) с ПГК Fe(III) и «совместимости» ПГК Al(III) и Cr(III). Действительно, методом ЯМР было показано, что в смешанных растворах солей Al(III) – Fe(III) процессы поликонденсации каждого из компонентов идут практически независимо друг от друга. В смешанных растворах для каждого из компонентов образуются те же промежуточные ПГК, что и в индивидуальных растворах. Частицы золя гидроксида железа не захватывают ионы Al(III), и наоборот.

Таким образом, можно было ожидать, что соосажденные гидроксиды Al(III) – Fe(III) подпадают под первый уровень классификации. Однако оказалось, что даже в структурно «несовместимых» системах наблюдается взаимное влияние компонентов на

процессы формирования гидроксидов. В зависимости от мольного отношения Al:Fe существуют две области различного взаимного влияния компонентов на процессы поликонденсации и коагуляции:

- **Al : Fe > 1.** Аква-ионы Al(III), присутствующие в растворе в избытке, стабилизируют частицы золь гидроксида Fe(III). Коагуляция начинается только после того, как большая часть Al(III) свяжется в частицах золь гидроксида Al(III). В этой области взаимодействие соосаждаемых компонентов осуществляется на уровне первичных частиц индивидуальных гидроксидов Al(III) и Fe(III) в пределах образованных ими смешанных агрегатов (уровень II). Состав смешанных агрегатов соответствует отношению соосаждаемых металлов в исходных растворах, но характеризуется избытком алюминия.

- **Al : Fe ≤ 1.** В этом случае золь гидроксида железа не стабилизирован и начинает коагулировать еще до начала поликонденсации аква-ионов Al(III). В этом случае в осадок выпадают агрегаты, состоящие в значительной степени из первичных частиц индивидуальных гидроксидов (уровень I).

Близкие закономерности наблюдаются при поликонденсации в смешанных растворах Fe(III) – Cr(III). В этом случае также при соосаждении из раствора смеси солей образуются индивидуальные первичные полимерные частицы гидроксидов железа и хрома. Осадки состоят из смешанных агрегатов первичных частиц двух типов: на основе гидроксида Cr(III), захватившего какое-то количество первичных частиц гидроксида Fe(III), и наоборот.

7.4.2.2. Аморфные гидроксиды Al(III) – Cr(III)

При поликонденсации аква-ионов в смешанных растворах Al(III) – Cr(III) взаимодействие между компонентами может осуществляться на уровне ПГК. Поскольку, как было показано выше, при поликонденсации Al(III) формируются, по крайней мере два «ключевых» ПГК алюминия, одна из которых несовместима с ПГК Cr(III), то взаимодействие носит ограниченный характер. При коагуляции в осадок выпадают смешанные частицы двух типов:

- полимерная структура одних состоит только из ПГК Al(III),
- для других – из ПГК Al(III) и ПГК Cr(III).

Соотношение между этими частицами зависит от соотношения компонентов в растворе. Таким образом, взаимодействие в данной системе описывается I и III уровнями классификации.

7.4.2.3. Соосажденные гидроксиды Me(II) – Me(III)

Во многих системах гидроксидов двухвалентного металла с трехвалентным уже в момент соосаждения формируются кристаллические слоистые смешанные гидроксиды с общей формулой



где: Me(II) = Mg, Ni, Zn, Cu ...

Me(III) = Al, Fe, Cr ...

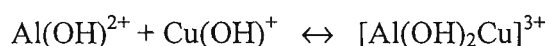
$\text{A}^{n-} = \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$

осадитель = $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaOH}, \text{NH}_4\text{OH}$.

Получаемые продукты имеют кристаллическую структуру, сходную с природным минералом *гидроталькитом*, поэтому образующиеся продукты взаимодействия часто называют *гидроталькитоподобными* соединениями.

Закономерности формирования соединений данного типа рассмотрим на достаточно простых составах, когда Me(III) это Al(III), а Me(II) – Zn(II), Mg(II), Co(II), Cu(II). Исследования процессов поликонденсации аква-ионов в смешанных растворах солей методом ЯМР показали, что в большинстве случаев выполняются следующие закономерности:

1. На начальных этапах процессов поликонденсации аква-катионов из них формируются лабильные мооядерные смешанные комплексы Al(III) – Me(II):



2. Эти комплексы в формировании осадков не принимают участие, поскольку в дальнейшем они перестраиваются в другие формы комплексов. Поэтому их роль сводится в целом к изменению процессов поликонденсации аква-ионов Al(III) вследствие промежуточного взаимодействия между продуктами гидролиза аква-ионов Al(III) и Me(II).

3. На стадиях, предшествующих образованию осадков гидроксидов, в растворах формируются комплексы Al13 и Al7, а для некоторых систем гетерополиядерные гидроксокомплексы: Al7 – Cu(II) или Al7 – Mg(II) (Причем, взаимодействие между комплексом Al13 и продуктами гидролиза аква-ионов Me(II) не обнаружено).

4. В смешанных растворах солей существует предельное отношение Me(II)/Al(III), выше которого в процессе поликонденсации подавляется образование комплекса 13 или изменяется природа гетерополиядерных гидроксокомплексов Al_p – Me(II).

5. Осадки гидроксидов формируются преимущественно путем агрегации между собой ПГК Al(III) и гетерополиядерных гидроксокомплексов Al₇ – Me(II) без заметного накопления в растворах первичных частиц.

В целом соосажденные гидроксиды Me(II) – Al(III) представляют собой многофазную систему. В качестве примера, подтверждающего это утверждение, в таблице 9 приведен фазовый состав соосажденной Zn(II) – Al(III) гидроксидной системы. В данной системе обнаружено образование нескольких гидроксоалюминатов двухвалентных металлов, различающихся химическим составом и типом кристаллической структуры:

- соединение I байерито-подобной структуры с предельным составом ZnAl₂(OH)₈,
- соединения II и III брусито-подобной структуры: Zn₂Al(OH)_{7-x}(NO₃)_x и Zn₃Al₂(OH)₁₂.

Фазовый состав осадков зависит от комплекса взаимосвязанных факторов. Однако при заданных условиях осаждения (рН, температура) определяющая роль в формировании фазового состава принадлежит исходному соотношению катионов в растворах и природе образующихся при поликонденсации ПГК Al(III).

Таблица 9. Фазовый состав соосажденных гидроксидов Zn(II) – Al(III).

| Характеристика осадков | Соотношение Al(III) : Zn(II) в растворах | | |
|--|---|--|-------|
| | 4 : 1 | 2 : 1 | 1 : 2 |
| | Фаза | | |
| Свежеосажденные | I + II + PA I – ZnAl ₂ (OH) ₈ II – Zn ₂ Al(OH) _{7-x} (NO ₃) _x PA – рентгеноаморфная фаза гидроксида Al(III) | I + II + PA | II |
| Старевшие рН 7.5, t = 80 °С, 6 ч | III – ZnAl ₂ O ₄ ·nH ₂ O III – Zn ₃ Al ₂ (OH) ₁₂ БА – Al(OH) ₃ | ZnAl ₂ O ₄ ·nH ₂ O БА + II | II |

Детальный механизм взаимодействия компонентов при соосаждении гидроксидов Me(II) – Me(III) не достаточно ясен. Из приведенных выше данных по исследованию процессов поликонденсации в смешанных растворах можно было бы предположить, что взаимодействие осуществляется с образованием гетероатомных полиядерных гидроксокомплексов (IV уровень). Однако экспериментально образование таких комплексов доказано только для Al(III) – Cu(II) и Al(III) – Mg(II) систем. Наличие такого взаимодействия в растворах, по-видимому, является причиной выпадения в осадок магния и меди при значениях рН более низких, чем рН начала образования их индивидуальных

гидроксидов. Однако доля связывания алюминия в гетероатомные ПГК не велика, а для систем $Al(III) - Zn(II)$ и $Al(III) - Co(II)$ образование таких комплексов вообще не обнаружено. Кроме того, структура гетероатомных ПГК существенно отличается от структуры получаемых гидроксиалюминатов. Это все указывает на то, что в процессе соосаждения в системе протекают определенные, пока не достаточно ясные процессы перестройки ПГК, приводящие к формированию кристаллических бинарных гидроксидных соединений. По этой причине процесс взаимодействия при соосаждении гидроксидов можно представить следующей общей схемой:

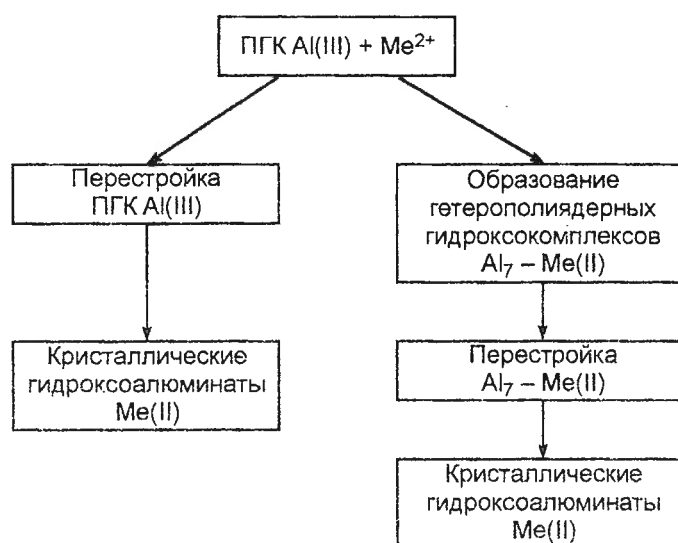


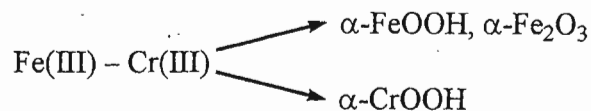
Рисунок 58. Схематическое изображение процессов взаимодействия при соосаждении гидроксидов $Me(II) - Al(III)$.

7.4.3. Особенности старения бинарных осадков

В процессе старения соосажденных гидроксидов происходит:

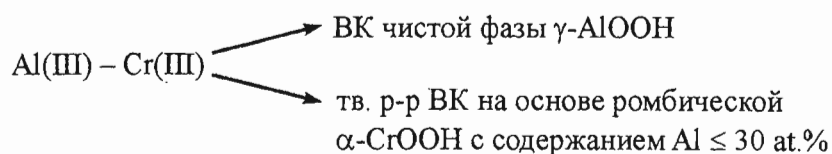
- частичная кристаллизация в объеме ПЧ, при этом может происходить их частичная дегидратация,
- распад смешанных агрегатов
- избирательное взаимодействие частиц одинаковой химической природы и структуры между собой с образованием и ростом вторичных кристаллов (ВК) по «механизму ориентированного наращивания».

При этом в случае «несовместимых» систем, как, например, для систем $Al(III) - Fe(III)$ и $Cr(III) - Fe(III)$ формируется механическая смесь ВК чистых гидроксидов или оксидов.

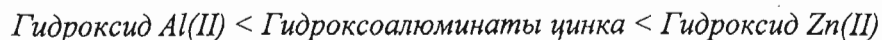


Поскольку закономерности кристаллизации индивидуальных гидроксидов железа и хрома по разному зависят от pH и температуры старения, то влияние этих параметров на изменение величины удельной поверхности является достаточно сложным и в значительной степени зависит от соотношения компонентов в осадках. Однако, несмотря на это в литературе отмечается, что даже при отсутствии взаимодействия в таких системах, процесс взаимного влияния компонентов все-таки проявляется в изменении скоростей старения индивидуальных гидроксидов. Скорость кристаллизации относительно легкокристаллизующихся гидроксидов, например, гидроксида железа, понижается, а труднокристаллизующегося гидроксида хрома – повышается. Наблюдается своеобразная «синхронизация» скоростей кристаллизации

В «совместимых» системах в процессе старения в общем случае может формироваться механическая смесь ВК как индивидуальных, так и смешанных гидроксидов на основе ПЧ нового сорта, как это наблюдается для системы Al(III) – Cr(III):



Старение в системах соосажденных гидроксидов Me(II) – Me(III), в которых как было показано выше на стадии образования осадков наблюдается образование смешанных гидроксидных соединений переменного или постоянного состава, сопровождается укрупнением размера частиц бинарных гидроксидных соединений и совершенствованием их структуры. Для систем на основе алюминатов наблюдается также частичная дегидратация соединения I с образованием гидратированной шпинелеподобной фазы (см. табл. 9). Здесь важно так же отметить, что скорости кристаллизации продуктов взаимодействия имеют промежуточные значения по сравнению со скоростями кристаллизации индивидуальных гидроксидов. Так, например, скорость кристаллизации в системе Al(III) – Zn(II) при старении в одинаковых условиях увеличивается в ряду:



7.5. Золь – гель химия получения смешанных оксидов

Изложение материала по приготовлению катализаторов методами осаждения и соосаждения было бы не полным, если не рассмотреть синтез многокомпонентных сис-

тем золь – гель методом. Изначально золь – гель метод применялся при приготовлении смешанных окисных системам для получения стекол, покрытий, и других керамических материалов. Первые обзоры на эту тему были написаны еще примерно двадцать пять лет назад*. Ниже приведены только некоторые многокомпонентные системы, из многочисленных стекол и керамики, описанных в литературе и представляющие интерес для катализа и приготовленные с использованием золь – гель метода:

- Бинарные оксиды: $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и др.
- Тройные и многокомпонентные оксиды: $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ и др.

Здесь важно помнить, что, в то время как желательные свойства конечных золь – гель продуктов очень различны, например, плотная керамика против пористых каталитических материалов, синтез как стекол, так и каталитических материалов, по данному методу основан на подобных стратегических подходах.

Важной особенностью при синтезе многокомпонентной системы является то, что два или более предшественников могут находиться в различных стадиях гидролиза, приводя к драматическому увеличению в числе возможных реакций гидролиза и конденсации. Хотя управление скоростями гидролиза и конденсации остаются все так же важным параметром в случае многокомпонентных систем, на возможность такого управления накладываются различия в реакционной способности предшественников. Относительная реакционная способность предшественников – это ключевой параметр в смешанных окисных системах, потому что он может использоваться для управления степенью гомогенности системы. На качественном уровне естественно ожидать, что более реактивный предшественник будет гидролизироваться и конденсироваться первым. Менее реактивный предшественник вступает в реакцию позже, таким образом, инкапсулируя или покрывая продукты конденсации более реактивного предшественника, что приведет к формированию сегрегированного (разделенного) продукта. С другой стороны, когда реакционные способности предшественника равномерно согласованы можно ожидать, что разовьется сетка гомогенно смешанного геля. В этом случае гетероатомные $\text{M} - \text{O} - \text{M}'$ связи имеют потенциальные возможности формироваться при низкой температуре и это будет являться характеристикой хорошо гомогенизированного образца. Но при этом важно обратить внимание на тот факт, что гомогенное смешивание

* Rabinovich E.M. // J. Mater. Sci. 1985. V.20. P. 4259.

– не всегда желательный результат многокомпонентного золь – гель приготовления каталитических систем. Очевидно это необходимо при получении катализаторов, представляющих собой после стадии термообработки стехиометрические сложные оксиды или твердые растворы. Для получения нанесенных оксидных катализаторов такое взаимодействие на стадии гидролиза и конденсации представляется не всегда обязательным. Однако и здесь различия в реакционной способности предшественников могут сказаться на текстурных характеристиках получаемого носителя и дисперсности нанесенного оксида.

Несмотря на отмеченные выше трудности золь – гель химия обеспечивает несколько химических подходов, позволяющих преодолеть влияние различия реакционной способности предшественника и обеспечить смешивание компонентов на уровне, близком к молекулярному. Из-за недостатка места мы здесь не будем останавливаться на деталях синтеза таких систем и экспериментальных доказательствах образования гетероатомных связей в многокомпонентных гелях, а только перечислим эти подходы. Все они могут быть сгруппированы в четыре широких группы:

1. Для большинства металлических атомов существует больше, чем один предшественник алкоголята. И в зависимости от строения и длины алкильной группы реакционная способность к гидролизу может существенно различаться. Выше, в разделе 7.2.4., эти различия в скоростях гидролиза были приведены для алкоксидов кремния. В этой связи, используя для каждого компонента смешиваемых металлов свой определенный алкоксид, можно значительно уменьшить несогласованную реакционную способность.

2. Проведение предварительного гидролиза менее реакционно-способного предшественника (обычно это кремниевый алкоголят). В этом случае сначала к одному компоненту будущей смеси добавляют определенное количество воды, проводя при этом его частичный гидролиз, а затем добавляется алкоксид второго компонента и проводится окончательное гелеобразование. Свойства получаемого продукта очень сильно зависят от условий проведения предгидролиза: концентрации алкоксида, pH раствора, количество добавляемой воды, температуры, и поэтому для каждой смешиваемой композиции условия подбирается индивидуально.

3. Снижение скорости гидролиза более реактивного предшественника путем замещения алкокси-групп различными лигандами. Методика известна под названием «химическая модификация». Особенно часто этот подход использовался, чтобы управ-

лять кинетикой приготовления однокомпонентных оксидов. Обычные модификаторы – уксусная кислота и ацетилацетон.

4. Скорости всех реакции могут быть понижены, изменяя некоторые технологические условия синтеза. Это может быть достигнуто очень медленным добавлением гидролитической воды или понижением температуры синтеза.

8. Термическая обработка катализаторов

За небольшим исключением активными в каталитических процессах являются не гидроксиды или соли, а оксиды металлов или собственно металлы, которые получают при последующей термической обработке соответствующих исходных веществ. В целом термическая обработка является заключительной стадией при получении катализаторов различными методами, в том числе и рассмотренным выше методом осаждения. Именно на этой стадии завершается формирование фазового состава и текстуры пористого твердого тела. Поэтому условия термообработки, наиболее важными из которых являются температура, продолжительность и состав газовой среды, оказывают значительное влияние на свойства получаемых катализаторов и носителей. Однако одним из важнейших достижений в области развития научных основ приготовления на современном этапе является установление наличия во многих случаях тесной генетической связи между свойствами конечных и исходных продуктов. По этой причине, рассматривая роль условий термообработки на процесс формирования катализаторов, мы в обязательном порядке должны увязывать это влияние с предысторией получения и свойствами исходных веществ.

В процессе термической обработки катализаторов могут протекать следующие физико-химические процессы:

1. Термическое разложение исходных или промежуточных веществ.
2. Спекание пористых твердых тел.
3. Полиморфные превращения.
4. Твердофазные взаимодействия в случае многокомпонентных систем.
5. Восстановление, если активным компонентом является металл.

За исключением процесса спекания, эти процессы относятся к классу топохимических реакций. *Топохимическими реакциями* называются реакции, протекающие на границе раздела фаз и состоящие из двух стадий: собственно химической стадии и стадии образования новой фазы продукта. Последняя стадия, как мы уже знаем, состоит из стадии образования зародыша новой фазы и стадии роста зародышей.

Все перечисленные выше процессы являются общими для всех методов приготовления катализаторов, однако некоторая специфика их протекания наблюдается для катализаторов, полученных методами нанесения. Поэтому в разделе 10.5 будут допол-

нительно рассмотрены особенности физико-химических процессов, протекающих в процессе термообработки катализаторов, полученных этими методами.

8.1. Закономерности формирования фазового состава и текстуры при термическом разложении солей и гидроксидов

8.1.1. Формирование фазового состава

Термическое разложение – это типичная топохимическая реакция, когда одним из продуктов реакции является газообразное вещество и в общем случае описываемая схемой: $A_{\text{тв.}} \rightarrow B_{\text{тв.}} + C_{\text{газ.}}$.

Для управления процессом формирования фазового состава катализатора при термическом разложении необходимо знать:

- температуру начала и завершения процесса разложения;
- протекает ли реакция в одну стадию или имеются промежуточные стадии;
- как зависят фазовые превращения от условий процесса: скорости нагрева, состава газовой среды и др.

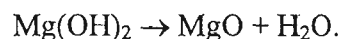
Одним из широко распространенных методов для изучения генезиса фазового состава катализатора в процессе термического разложения является метод дифференциального термического анализа, который в сочетании с другими структурными и спектральными методами позволяет получать ответы на поставленные выше вопросы.

В зависимости от природы исходных веществ можно выделить следующие реакции, которые могут протекать при синтезе катализаторов:

I. Разложение индивидуальных соединений:

1. Прямое термическое разложение.

Оно происходит при дегидратации ряда гидроксидов и безводных солей:



Следует особенно подчеркнуть, что структура получаемого при разложении оксида может однозначно определяться фазовым составом исходного гидроксида. Классическим примером такой зависимости является неоднократно уже упоминавшийся выше процесс формирования оксидов алюминия из соответствующих гидроксидов. На рисунке 59 приведены типичные дериватограммы гиббсита и бемита. Процесс дегидратации характеризуется наличием эндотермических эффектов на кривых ДТА, сопровождающихся потерями веса на кривых TGA. Процесс разложение гиббсита зависит от размера частиц образца. Наличие небольшого дополнительного эндоэффекта

($T_{\text{мин.}} \approx 230 \text{ }^\circ\text{C}$) при разложении крупно зернистого гиббсита связано с образованием внутри объема крупных частиц бемита, дегидратация которого протекает при $550 \text{ }^\circ\text{C}$, что примерно на $270 \text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем дегидратация гиббсита ($T_{\text{мин.}} \approx 280 \text{ }^\circ\text{C}$).

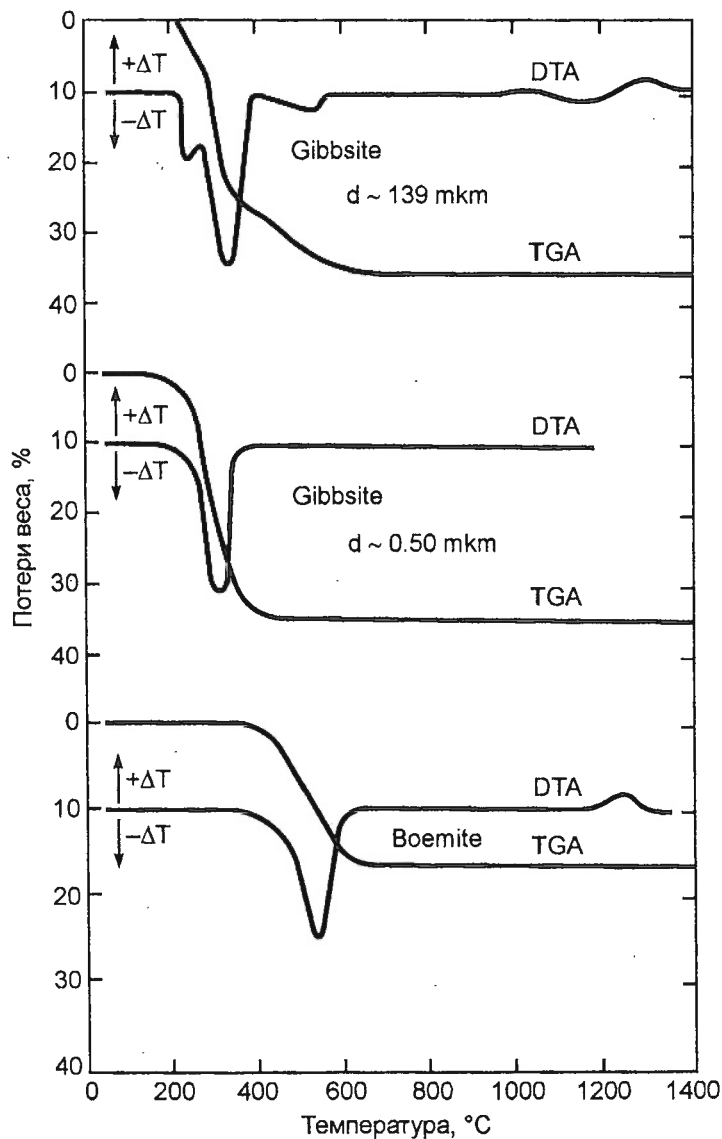


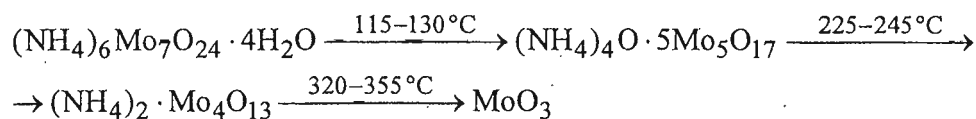
Рисунок 59. Кривые дифференциально-термического (DTA) и термогравиметрического анализа (TGA) гиббсита и бемита.

2. Разложение через промежуточные стадии.

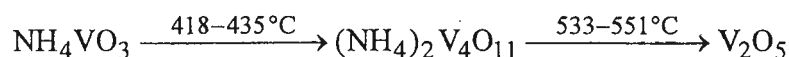
Термическое разложение некоторых гидроксидов, например, гидроксида лантана осуществляется в две стадии:



Процесс формирования триоксида молибдена MoO_3 при разложении парамолибдата аммония, который очень часто используется в качестве исходного вещества при синтезе катализаторов на основе оксидов молибдена, протекает через полимолибдаты:



Аналогично через промежуточные стадии протекает разложение на воздухе метаванадата аммония при образовании пентаоксида ванадия:

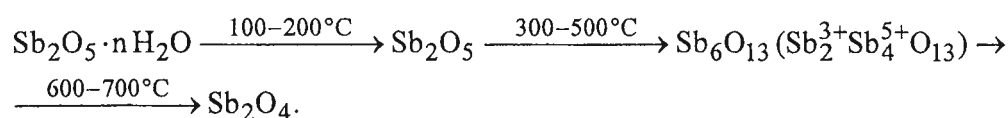


В индивидуальном виде оксиды молибдена и ванадия в качестве компонентов катализаторов практически не используются. Однако при формировании на их основе многокомпонентных систем возможно протекание реакций твердофазного взаимодействия не с чистыми оксидами, а с промежуточными фазами их предшественников.

В тех случаях, когда термообработке подвергаются кристаллогидраты солей, процессу разложения предшествует стадия дегидратации, которая в свою очередь в зависимости от содержания кристаллизационной воды может также протекать ступенчато, иногда с образованием промежуточных рентгеноаморфных продуктов. Примером такого много стадийного процесса является разложение кристаллического $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: на первой стадии происходит потеря воды до остаточного содержания 0,2 моля на моль MgO с появлением рентгеноаморфного гидрокарбоната, на второй – удаление углекислого газа в достаточно узкой температурной области ($\approx 350^\circ\text{C}$) и на третьей – формирование при более высокой температуре хорошо окристаллизованного безводного MgO . В отличие от этого разложение синтетического магнезита MgCO_3 начинается при 500°C и заканчивается при 800°C .

3. Разложение с изменением валентности.

Образующиеся при термическом разложении оксиды могут претерпевать окислительно-восстановительные превращения. Так, при термообработке на воздухе гидратированный пентаоксид сурьмы может восстанавливаться по схеме:



Хромовый ангидрид, достаточно часто используемый при приготовлении хромосодержащих оксидных катализаторов, так же при нагревании выше 250°C разлагается с образованием оксида хрома(III) и кислорода:

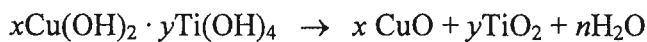


Восстановление образующихся при разложении оксидов может происходить и за счет выделяющегося газа, например, аммиака при термообработке аммонийных солей,

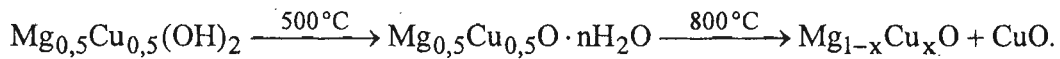
или оксида углерода при разложении оксалатов. Степень восстановления в этом случае зависит от условий термообработки: в бескислородной среде возрастает с повышением температуры, а в окислительной проходит через максимум.

II. Разложение бинарных соединений:

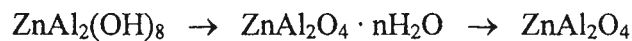
1. При термообработке бинарных гидроксидных соединений переменного состава возможен распад на индивидуальные оксиды:



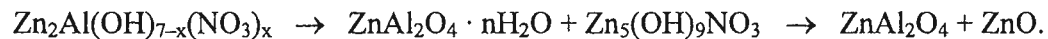
или на оксид одного из компонентов и твердый раствор:



2. Разложение стехиометрических соединений без распада на индивидуальные оксиды:



3. Разложение стехиометрических соединений с выделением избытка оксида:



В соответствии с правилом химического равновесия для реакций термического разложения характерна высокая чувствительность скорости процесса к парциальному давлению газообразных продуктов реакции. С уменьшением парциального давления при проведении процесса в токе инертного газа или в вакууме наблюдается:

- уменьшение энергии активации процесса разложения;
- снижение температуры начала процесса разложения;
- снижение температуры кристаллизации образующихся фаз.

8.1.2. Формирование поверхности оксидных катализаторов при термическом разложении

Анализ многочисленных исследований показывает, что в зависимости от природы исходных и конечных веществ, фазовых превращений, происходящих при разложении, характер изменения величины поверхности можно схематически изобразить в виде трех кривых, приведенных на рисунке 60:

1. Поверхность может непрерывно снижаться (рис. 60-1), как это наблюдается при разложении гидроксида железа.

2. Величина поверхности может долго сохраняться постоянной вплоть до начала процесса спекания оксида (рис. 60-2). Таким образом изменяться поверхность при прокаливании силикагеля, бемита и псевдобемита.

3. Зависимость величины поверхности от температуры может носить более сложный экстремальный характер (рис. 60-3). Сначала в процессе разложения гидроксида наблюдается резкий рост поверхности, затем в некотором интервале температур она может оставаться постоянной, а затем начинает снижаться. Подобный характер изменения поверхности наблюдается при разложении байерита, гидроксидов магния, кадмия, цинка, марганца, никеля, хрома и др; органических солей многих элементов: оксалатов, формиатов и карбонатов.

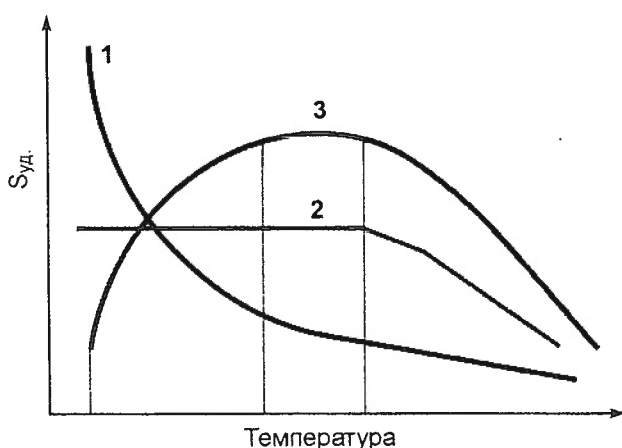


Рисунок 60. Схематическое изображение зависимости величины удельной поверхности от температуры прокаливании при разложении различных веществ.

8.1.3. Факторы, влияющие на формирование удельной поверхности при термическом разложении

Формирование удельной поверхности в процессе термического разложения определяется физико-химическими свойствами разлагаемого вещества и условиями термообработки.

8.1.3.1. Физико-химическая природа исходных веществ

- При отсутствии фазовых превращений $S_{уд.}$ не меняется вплоть до начала спекания (SiO_2).
- При наличии фазовых превращений величина $S_{уд.}$ определяется природой исходных и конечных продуктов. При это существенным является подвергаются ли термической обработке:
 - аморфные или кристаллические исходные вещества;
 - гидроксиды, кристаллогидраты или безводные соли;
 - происходит ли изменение плотности вещества.

- Пористая структура исходного вещества. Обычно тонкопористая структура является менее термостойкой, нежели крупнопористая.

В процессе термической обработки *аморфных гидроксидов* реализуются следующие стадии превращения:

1. Дегидратация ПЧ с сохранением их размеров.
2. Частичная кристаллизация оксидов в объеме ПЧ.
3. Срастание высокодисперсных частиц с образованием крупных кристаллов ВК.
4. Спекание.

В этой связи характер изменения удельной поверхности существенным образом зависит от плотности упаковки аморфных агрегатов гидроксидов. Характер изменения поверхности рыхлых агрегатов описывается кривой 2 на рис. 59. Экспериментально на примере ряда аморфных систем было показано, что до начала процесса образования ВК оксидов и спекания удельная поверхность, несмотря на протекающие процессы дегидратации аморфных ПЧ гидроксидов и образования кристаллических ПЧ оксидов сохраняются приблизительно постоянными. Экстремальная зависимость удельной поверхности от температуры прокаливания (кривая 3 на рис. 59) типична для плотно упакованных агрегатов.

Схема процессов, протекающих при термическом разложении кристаллических веществ приведена на рисунке 61.



Рисунок 61. Схема разложения кристаллических веществ.

Текстурные изменения при таких превращениях могут быть оценены по изменению ΔV удельных объемов исходных и конечных продуктов, которые определяются молекулярным весом и плотностью и описывается достаточно простым уравнением

$$\Delta V = (\alpha M_A / \rho_A M_B) - (1 / \rho_B)$$

где: $M_{A,B}$ и $\rho_{A,B}$ – молекулярная масса и истинная плотность исходного вещества и продукта – оксида;

α – коэффициент стехиометрии в уравнении реакции $\alpha A \rightarrow B + C \uparrow$.

Если при превращении исходного вещества в оксид существенного изменения плотности не происходит, а величина ΔV мала, то и величина поверхности существенно не изменяется. В этом случае величина поверхности оксида однозначно определяется величиной поверхности исходного вещества и регулирование ее должно осуществляться на *стадии получения* исходного вещества.

В противоположном случае, когда разница плотностей между исходным веществом и оксидом и соответственно расчетная величина ΔV велики, конечный продукт будет высокодисперсным и, следовательно, в отсутствие спекания будет обладать развитой поверхностью. Поскольку в этом случае величина кристалликов оксида, образующегося при терморазложении, не зависит от дисперсности исходного вещества, то величина поверхности оксида будет определяться только его плотностью и условиями прокаливания. Следовательно, можно готовить хорошо окристаллизованное исходное вещество в удобном для технологической обработки виде и затем, варьируя условия прокаливания, получать оксид с заданной поверхностью.

Высказанные выше соображения неоднократно проверялись экспериментально на примере формирования различных гидроксидов. Некоторые экспериментальные литературные данные приведены в таблице 10. Из этих данных следует, что для получения γ - Al_2O_3 с высокой удельной поверхностью необходимо на стадии получения осадка гидроксида получать высокодисперсный псевдобемит. Напротив, для получения с высокой удельной поверхностью η - Al_2O_3 можно использовать и грубодисперсный байерит.

Таблица 10. Примеры экспериментальных данных влияния природы исходных веществ на изменение величины поверхности при термическом разложении.

| Исходное соединение | Оксид | ρ_1 г/см ³ | ρ_2 г/см ³ | ΔV , см ³ /г | S, м ² /г | | S ₂ /S ₁ | d, нм |
|--------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------|-----|--------------------------------|-------|
| | | | | | 1 | 2 | | |
| ПБ | γ - Al_2O_3 | 2.7 | 3.4 | 0.17 | 225 | 245 | 1.1 | 7 |
| ПБ | γ - Al_2O_3 | 2.7 | 3.4 | 0.17 | 313 | 320 | 1.0 | 5 |
| Бемит | γ - Al_2O_3 | 3.0 | 3.4 | 0.06 | 125 | 160 | 1.3 | 11 |
| БА | η - Al_2O_3 | 2.4 | 3.4 | 0.22 | 10 | 400 | 40 | 4.4 |
| Аморф. γ -Al(III) | γ - Al_2O_3 | 1.8 | 3.4 | 0.55 | 1 | 230 | 230 | 8 |
| $Mg(OH)_2$ | MgO | 2.4 | 3.6 | 0.32 | 30 | 300 | 10 | 5.6 |
| | | | | | 20 | 180 | 9 | 8.2 |
| $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ | MgO | 1.8 | 3.6 | 1.54 | 1 | 200 | 200 | 8.4 |
| $Ni(OH)_2$ | NiO | 3.7 | 7.4 | 0.22 | 10 | 160 | 16 | 5 |
| | | | | | 36 | 197 | 5 | 4.4 |
| | | | | | 154 | 180 | 1.2 | 4.8 |
| α -FeOOH | α -Fe ₂ O ₃ | 4.3 | 5.2 | 0.25 | 20 | 100 | 5 | 11 |

8.1.3.2. Условия термообработки

1. Состав газовой среды.

В присутствии в газовой фазе продуктов разложения исходных веществ: водяного пара, CO_2 или оксидов азота – увеличивает скорость роста частиц оксида, что обуславливает снижение величины поверхности конечного продукта. Поэтому для получения катализаторов и адсорбентов с высокоразвитой поверхностью при термическом разложении исходных веществ необходимо обеспечить достаточно низкую концентрацию продуктов их разложения в окружающей газовой среде. Этого можно достигнуть проведением реакции терморазложения в вакууме или при достаточно высокой скорости газов, подаваемых для удаления продуктов реакции. В целом в зависимости от состава газовой среды, в которой проводят термическое разложение, удельная поверхность оксидов уменьшается в следующем ряду: S (вакуум) $>$ S (ток воздуха) $>$ S (на воздухе) $>$ S (в парах воды).

2. Температура нагрева – определяет завершение процесса разложения и начала процесса спекания.

3. Продолжительность (скорость) нагрева – напрямую связана со скоростью отвода газовых продуктов из зоны реакции и их влиянием на формирование поверхности.

4. Наличие посторонних примесей.

В большинстве случаев введение примесей в большей или меньшей степени снижает термическую устойчивость поверхности. Так, было показано, что недостаточно тщательная отмывка осадков гидроксида железа от примесей NH_4NO_3 снижает температуру образования кристаллического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и формирования вторичных кристаллов 100°C .

8.2. Физико-химические основы метода термохимической активации кристаллических веществ

Фазовые превращения кристаллических гидроксидов при их нагреве определяются особенностями протекания двух основных процессов: удалением ОН-групп и переходом кристаллической структуры гидроксида через аморфную фазу в кристаллическую структуру оксида. При обычных скоростях нагрева указанные процессы сопряжены. Поэтому на кривых ДТА имеются один или более эндотермических эффекта, сопровождающихся потерей веса, и отсутствуют экзотермические эффекты, обусловленные кристаллизацией оксидной фазы. При такой стандартной термообработке дегидратация техни-

ческого гидрата глинозема – гиббсита, приводит к образованию малоактивной χ -фазы оксида алюминия. По этой причине, как известно, гиббсит для получения активных γ - и η -фаз оксидов алюминия подвергают переработке с последующим осаждением и получением в зависимости от условий псевдобемита или байерита.

Однако отсутствие экзотермических эффектов на кривых ДТА вовсе не означает, что стадия кристаллизации отсутствует в принципе. Просто она накладывается на эндотермическую стадию дегидратации и маскируется последней. Оказалось, что эти стадии можно разнести по температурам, если проводить процессы дегидратации в условиях, далеких от равновесия. Одним из таких методов является термохимическая активация (ТХА) кристаллических гидроксидов. В рамках данного метода дегидратация в неравновесных условиях обеспечивается:

- высокой скоростью нагрева (≥ 1000 °/мин.) гранул гиббсита до температуры реакции;
- мягкими температурными условиями активации – температура в зоне реакции близка к температуре фазового превращения гидроксид – оксид;
- поддержанием на определенном уровне парциального давления паров воды в газовой фазе;
- быстрым охлаждением («закаливанием») продуктов активации до температуры окружающей среды.

Образующиеся при этом продукты ТХА обладают высокой химической активностью. Так, например, удельные скорости растворения продуктов в кислотах на 2-3 порядка выше, чем исходного гиббсита. Это указывает на то, что увеличение реакционной способности обусловлено не только ростом удельной поверхности (\sim на порядок), но и изменением свойств самой твердой фазы. Образующиеся продукты являются аморфными; содержат 8-12 мас. % «структурной воды», что меньше, чем для бемита $Al(OH)_3$; сохраняют слоистый характер исходного гидроксида и преимущественно октаэдрическое окружение катионов. Вместе с тем часть катионов находится в тетраэдрическом и несвойственном для алюминия пяти-координированном окружении по кислороду.

Таким образом, можно заключить, что *термохимическая активация твердых веществ* – процесс извлечения в неравновесных условиях при нагревании из устойчивой кристаллической структуры некоторых ее элементов или замены их другими, не свойственными исходному веществу, с формированием метастабильных структур твердой фазы, обладающих повышенной энергией и реакционной способностью.

Следует особо подчеркнуть, что продукт ТХА это не просто промежуточное соединение реакции дегидратации, а новое качественное состояние вещества, которое можно сохранить длительное время, достаточное для практического использования.

Отличительной способностью этого продукта является его способность гидратироваться и переходить в устойчивое кристаллическое состояние (рисунок 62). При гидратации в нейтральной среде образуется псевдобемит, а щелочной – байерит. На основании детального исследования процесса гидратации разработаны условия синтеза псевдобемита различной дисперсностью и морфологией, используемого в качестве связующего или в качестве полупродукта для получения различных пористых носителей и катализаторов на основе активного оксида алюминия.

Дополнительная механическая активация продукта ТХА позволяет проводить формовку сферических гранул методом окатывания на тарельчатом грануляторе. В этом случае гидратации в паро-воздушной среде подвергаются уже сформованные гранулы. На данном принципе разработана технология получения сферического алюмооксидного катализатора для процесса Клауса.

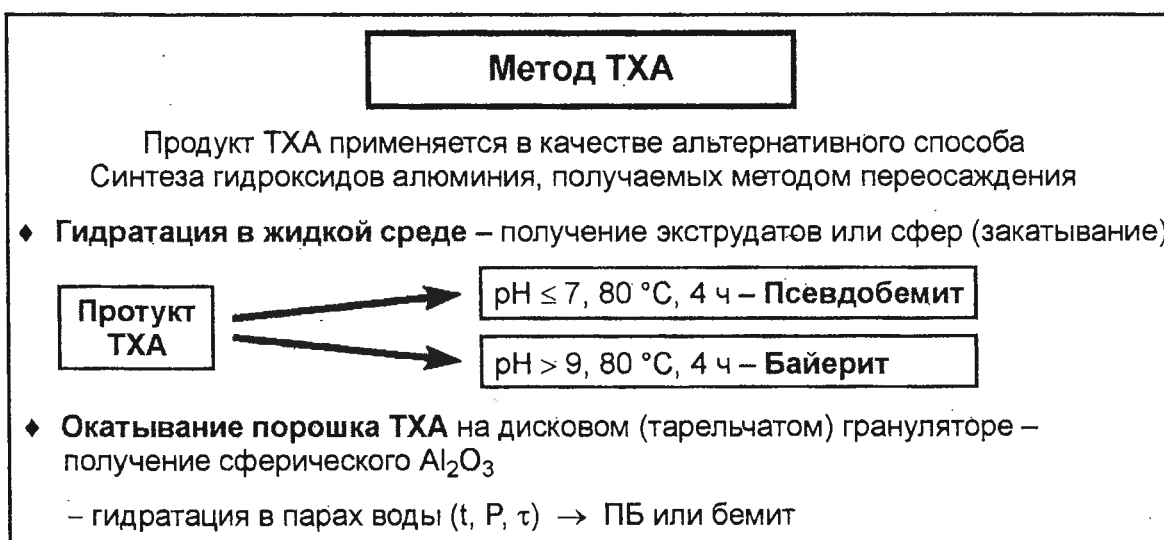


Рисунок 62. Схема переработки продукта ТХА при регидратации в жидкой и паровоздушной средах.

8.3. Спекание пористых тел

Спекание пористых тел – процессы переноса массы, приводящие к уменьшению площади поверхности и уплотнению.

Теоретические и экспериментальные аспекта спекания достаточно подробно исследовались в литературе применительно к термообработке спрессованных порошков

при производстве керамики. Здесь мы коротко остановимся только на основных подходах, которые могут представлять интерес для приготовления катализаторов.

Спекание в зависимости от типа пористого тела можно разделить на несколько стадий. Но для основной массы катализаторов можно достаточно четко выделить две стадии (области).

Первая стадия (I) находится в области температур $0,3 \div 0,6 T_{пл.}$, К. Нетрудно заметить, что это близко к значениям температуры Хюттига, при которой наблюдается поверхностная подвижность атомов в кристаллической решетке. По этой причине спекание в этой области протекает по механизму поверхностной диффузии. При этом происходит:

- уменьшение $S_{уд.}$,
- увеличение размера частиц d и радиуса пор,
- сохраняется постоянным объем пор $V \sim const$.

Вторая стадия (II) начинается при температурах $> 0,6 T_{пл.}$, К, т.е. при температурах выше температуры Таммана. По этой причине спекание в этой области протекает по механизму объемной диффузии и вязкопластического течения и сопровождается:

- уменьшение $S_{уд.}$,
- увеличение размера частиц d и радиуса пор,
- уменьшение объема пор V ,
- увеличением прочности.

На рисунке 63 приведена иллюстрация взаимосвязи изменений величины поверхности и объема пор при термообработке на воздухе в интервале температур 110-900 °С оксида меди, полученного осаждением. На рисунке достаточно четко виден переход первой стадии во вторую, который, как было установлено, происходит при температуре примерно 650 °С.

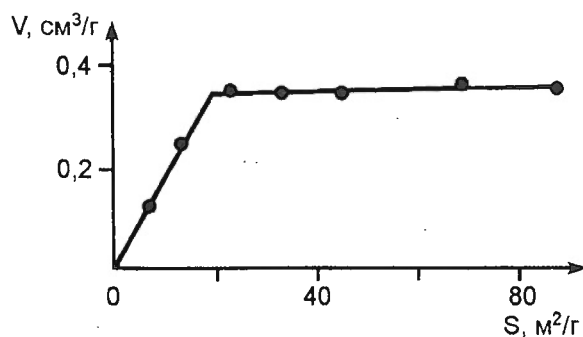


Рисунок 63. Взаимосвязь между изменениями объема пор и удельной поверхности при термообработке CuO в токе воздуха.

Факторы, способствующие ускорению спекания носителей и катализаторов:

1. Температура
2. Влажная среда
3. Тонкопористая структура
4. Наличие примесей.

Остановимся на рассмотрении второго пункта, поскольку термообработка в среде водяного пара в наибольшей степени ускоряет процессы спекания. Это связано с тем, что за счет адсорбции воды на поверхности открывается дополнительный путь диффузии через жидкую фазу.

Отрицательное влияние водяного пара иногда можно использовать и в положительных практических целях. Так, для получения γ - Al_2O_3 с низкой удельной поверхностью прокаливание целесообразно проводить в токе водяного пара при температурах, не превышающих начала фазового перехода в высокотемпературные оксиды.

Наиболее интенсивно процесс спекания протекает в гидротермальных условиях. Так, способ гидротермального модифицирования позволяет получать силикагели с низкой удельной поверхностью и крупными порами (см. таблицу 11). Получение такого же результата только прокалкой на воздухе требует значительно более высоких температур, причем, очень чистый силикагель практически не спекается до температуры 1000 °С.

Таблица 11. Влияние температуры гидротермальной обработки на текстурные характеристики силикагеля.

| Условия | | Поверхность, м ² /г | Объем пор, см ³ /г | Радиус пор, нм |
|------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| Давление ·10 ⁻⁵ , Па | Температура, °С | | | |
| Исходный | | 415 | 0,94 | 4,5 |
| 15 | 200 | 126 | 0,84 | 13,0 |
| 50 | 250 | 32 | 0,82 | 50,0 |
| 60 | 260 | 26 | 0,85 | 65,0 |
| 80 | 270 | 23 | 0,87 | 75,0 |
| 100 | 295 | 18 | 0,81 | 90,0 |
| 105 | 315 | 8 | 0,63 | 157,5 |
| 285 | 360 | 2 | 0,63 | 650,0 |

Примечание. Продолжительность гидротермальной обработки 4 ч.

При изготовлении керамических веществ для ускорения процесса спекания используют специальные вещества *минерализаторы*, ускоряющие процесс спекания. Наличие минерализаторов в смеси приводит к образованию жидкой фазы при более низ-

кой температуре, а это оказывает влияние на лимитирующую стадию – реакции в твердой фазе, ускоряет процесс диффузии и спекание.

В производстве керамики в качестве минерализаторов используют соединения бора, фтора, хлориды, щелочные оксиды и др. В этой связи, наличие примесей в катализаторах, которые могут ускорять процессы спекания, должно тщательно контролироваться.

8.4. Полиморфные превращения

Ряд индивидуальных и двойных оксидов, например, Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO_2 , CoMoO_4 , которые могут существовать в нескольких кристаллических модификациях, в процессе термической обработки могут претерпевать полиморфные превращения.

Полиморфные превращения относятся к топохимическим реакциям, протекающим без изменения химического состава.

Полиморфные превращения сопровождаются изменением текстурных характеристик образцов: как правило, наблюдается резкое снижение величины поверхности и объема пор. Это указывает на то, что при таких превращениях резко увеличиваются скорости поверхностной и объемной диффузии катионов в кристаллической решетке. Так, при переходе анатаза в высокотемпературную модификацию рутила наблюдается резкое сокращение удельной поверхности (рисунок 64).

Аналогично образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из метастабильных модификаций оксида алюминия сопровождается пропорциональным снижением удельной поверхности (рисунок 65). Рассматривая изменение текстуры оксида алюминия в широком интервале температур прокаливания (600-1400 °С), в литературе выделяют три основные области изменения:

- 600-1000 °С – двукратное уменьшение поверхности при практически неизменном объеме пор, в этой области происходит спекание γ -фазы, образование при $T > 800$ последовательно δ - и θ – (см. рис.12).
- 1000-1150 °С – резкое, практически на порядок, снижение поверхности и более, чем двукратное объема пор, связанное с образованием α -фазы.
- 1200-1400 °С – незначительные изменения поверхности и объема пор.

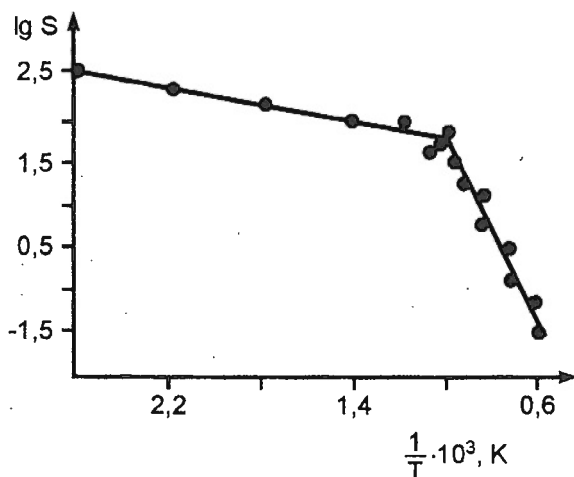


Рисунок 64. Влияние температуры прокаливания на величину поверхности диоксида титана

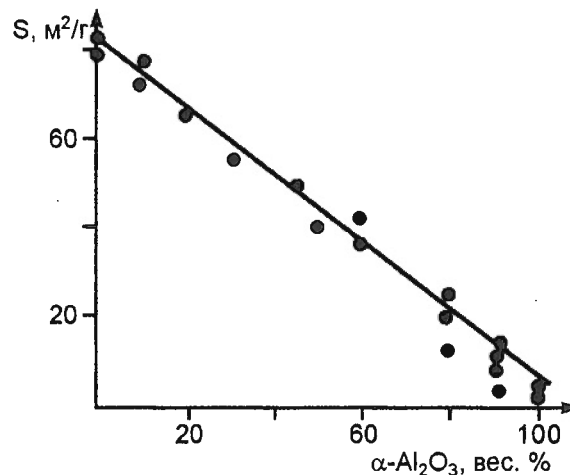


Рисунок 65. Влияние содержания α - Al_2O_3 на величину поверхности оксида алюминия

Очевидно, что основное влияние на протекание полиморфных превращений является температура обработки катализатора. В свете определяющей роли термостабильности катализаторов на срок их службы в литературе выполнено громадное число исследований, направленных на повышение устойчивости метастабильных фаз с помощью введения различных термостабилизирующих добавок. Так, для оксида алюминия выявлен ряд добавок как повышающих, так и понижающих его термостабильность. К числу термостабилизирующих добавок относятся:

- оксиды щелочных металлов (Li, Na);
- оксиды щелочноземельных металлов (Mg);
- оксиды Ce, La, Si, Zr.

Причем положительное влияние этих добавок строго определяется их оптимальным содержанием и способом введения в носитель. Наилучшего термостабилизирующего эффекта в некоторых случаях удастся получить при введении добавки на стадии получения гидроксида алюминия. В качестве примера влияния добавок оксида церия на образование α - Al_2O_3 на рисунке 66 приведены зависимости содержания фазы корунда в зависимости от температуры прокаливания и концентрации добавки. На рисунке 67 приведены зависимости относительного изменения удельной поверхности оксида алюминия без добавок и с добавками оксидов CeO_2 , La_2O_3 , SiO_2 при прокаливании при различных температурах. Из рисунка видно, что наибольший стабилизирующий эффект добавок проявляется в области фазового перехода оксидов алюминия в фазу корунда.

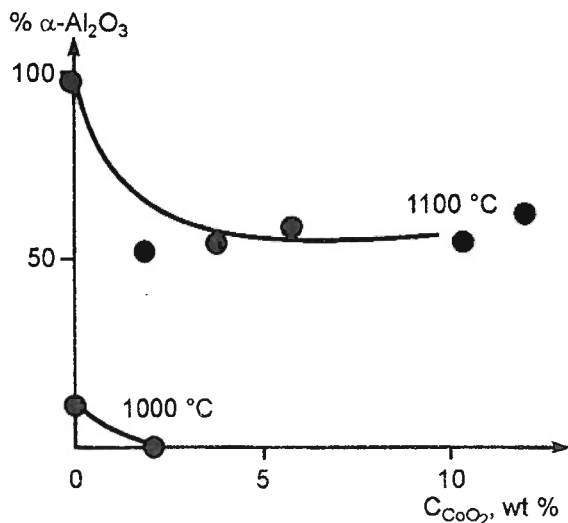
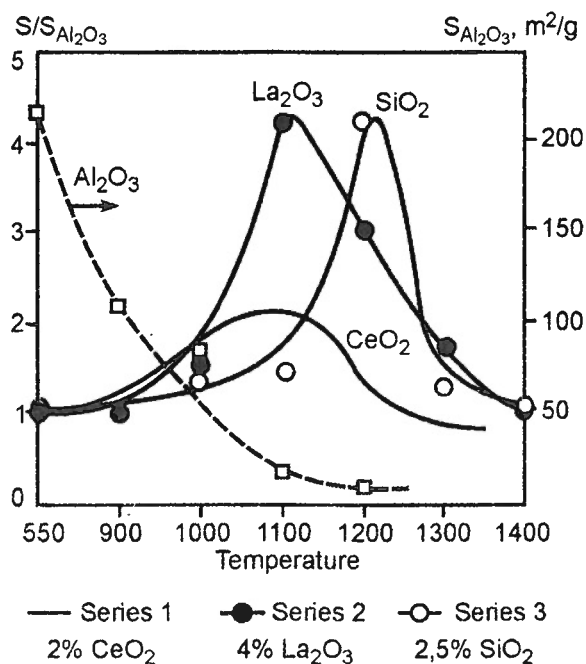


Рисунок 66. Зависимость интегральной интенсивности линии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d/n = 2.085$) от температуры прокаливания и содержания оксида циркония.



— Series 1 ● Series 2 ○ Series 3
2% CeO_2 4% La_2O_3 2,5% SiO_2

Рисунок 67. Зависимость эффективности термостабилизирующего влияния различных добавок на изменение относительной величины удельной поверхности от температуры прокаливания оксида алюминия

К числу добавок, снижающих температуру фазовых переходов относятся те же соединения минерализаторы, которые ускоряют процессы спекания: соединения бора, фтора, хлориды, а, кроме этого, оксиды Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{5+} , металлы Pt, Pd, Ni. Нетрудно заметить, что данные оксиды и металлы зачастую являются активными компонентами некоторых катализаторов. Таким образом, сами компоненты катализатора могут способствовать ускорению процессов полиморфных превращений.

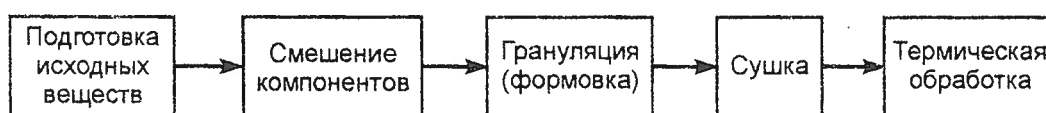
Механизмы повышения и понижения термостабильности оксида алюминия достаточно сложные и недостаточно изучены. Отметим только, что термостабилизирующую роль добавок оксида лантана связывают с образованием поверхностных твердых растворов $\text{La}_x\text{Al}_y\text{O}_z$. Напротив, снижение стабильности в присутствии оксидов $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обусловлено тем фактом, что эти оксиды являются изоструктурными $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и по этой причине являются центрами кристаллизации для данной фазы. Причем характерно, что процесс полиморфного превращения оксида алюминия сопровождается образованием не чистой фазы корунда, а твердых растворов с оксидами хрома и железа.

Закономерности твердофазных реакций будут рассмотрены в главе 9, посвященной методу смешения.

9. Получение катализаторов методами механического смешения

9.1. Основные технологические стадии метода

Отсутствие или малое количество стоков и вредных выбросов – одно из важнейших требований, которому в настоящее время должна удовлетворять технология приготовления катализаторов. В значительной степени это требование выполняется при получении катализаторов методами механического смешения компонентов*. Технологическую схему получения катализаторов данными методами можно представить следующим образом:



Нетрудно заметить, что метод механического смешения достаточно прост в технологическом отношении и характеризуется меньшим количеством технологических стадий. Достаточная простота метода в сочетании с экологической чистотой явилось причиной того, что механическое смешение часто применяется в качестве альтернативы методам соосаждения или нанесения при синтезе как массивных, так и нанесенных двух и более компонентных катализаторов.

С помощью методов смешения готовят большое число различных промышленных катализаторов, в том числе:

- Цинк-хроммедные и цинк-алюмомедные катализаторы синтеза метанола из CO и H_2 ;
- Сульфатованадат-диатомитовый (СВД – $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$) катализатор окисления SO_2 ;
- Нанесенный на оксид алюминия никелевый катализатор паровой конверсии углеводородных газов;
- Алюмохромовый катализатор ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) дегидрирования низших парафинов;
- Катализаторы глубокого окисления на основе смешанных оксидов со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Me}_1\text{Me}_2\text{O}_3$, где Me_1 – Sr, Ca, Ba..., Me_2 – Mn, Co, Ni, Fe, Cu.

* Полностью экологически чистым метод механического смешения следует считать только в том случае, когда и исходные компоненты так же получают по безотходным технологиям.

- Ферритный K_2FeO_4 катализатор дегидрирования этилбензола и олефинов;
- Носители и катализаторы со структурой шпинели – $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$...
- Носители и катализаторы на основе алюминатов кальция (цемент содержащие катализаторы) и др.

Стадия смешения компонентов является основной технологической стадией метода, поскольку в значительной мере условия ее проведения определяют конечные свойства получаемого пористого материала. Основное требование к данной стадии это достижение высокой степени гомогенизации смешиваемых компонентов. Другой не менее важной является стадия подготовки исходных веществ, которая сводится к их измельчению. Обычно требуется высокие степени измельчения, достигаемые в барабанных, шаровых и вибрационных мельницах. Смешение измельченных сыпучих материалов проводят в смесителях различных конструкций: барабанных, шнековых и др.

Различают *сухой* и *мокрый* способы смешения.

При **мокром** способе смешивают суспензии измельченных компонентов. Далее твердую композицию отделяют от жидкой среды с помощью различных приемов: методами отжима на прессах, фильтрации, упаривания, распылительной сушки. После этого проводят пластификацию влажной пасты и формование катализатора методом экструзии. При мокром смешении удастся получить достаточно однородную контактную массу, однако реализация такого варианта в промышленном масштабе связана с очевидными трудностями, связанными с удалением жидкой фазы.

При **сухом** способе смешения очень трудно добиться равномерного распределения компонентов, хотя в технологическом плане этот способ наиболее простой. В этом случае часто стадию смешения совмещают со стадией тонкого размола компонентов. Формование полученных порошков осуществляют методом таблетирования или экструзии. В обоих случаях для получения прочных гранул в смесь вводят специальные связующие добавки, а полученную массу увлажняют.

9.2. Механизм твердофазного взаимодействия между оксидами

Катализаторы, полученные методом механического смешения, по характеру процессов формирования в них активных компонентов условно можно разделить на две группы. К первой группе следует отнести катализаторы, когда взаимодействие между компонентами не требуется или оно носит вспомогательную роль. Это случай получе-

ния нанесенных катализаторов методом смешения. Здесь из предшественников смешиваемых компонентов параллельно формируются носитель и нанесенная активная фаза. Задача в управлении синтезом таких катализаторов достаточно очевидна. Она заключается в определении условий достижения как можно более равномерного распределения компонентов в смеси и получении нанесенного активного компонента с максимально высокой удельной поверхностью. Выше были перечислены некоторые промышленные нанесенные катализаторы, приготовленные по этому методу. К числу основных недостатков таких катализаторов относится более низкая дисперсность получаемого нанесенного активного компонента по сравнению с методами нанесения и соосаждения.

Ко второй группе относятся каталитические системы, когда активными компонентом являются продукты взаимодействия смешиваемых веществ – соединения стехиометрического или нестехиометрического состава. Для того чтобы управлять процессом образования активного компонента каталитических систем данной группы необходимо знать как механизм, по которому осуществляется взаимодействие компонентов, так и факторы, влияющие на глубину взаимодействия смешиваемых компонентов в катализаторах.

В зависимости от варианта смешения взаимодействие между компонентами смеси может протекать:

- а) путем непосредственного взаимодействия между твердыми компонентами;
- б) при участии газовой фазы;
- в) при участии жидкой фазы.

Реакции между твердыми телами принято называть твердофазными реакциями.

Реакции *твердое тело – твердое тело* могут быть разделены на три типа:

1. $A(\text{тв.}) + B(\text{тв.}) \rightarrow AB(\text{тв.})$ – реакции присоединения;
2. $A(\text{тв.}) + B(\text{тв.}) \rightarrow AB(\text{тв.}) + C(\text{г.})$ – реакции, включающие стадии разложения;
3. $AB(\text{тв.}) + CD(\text{тв.}) \rightarrow AD(\text{тв.}) + CB(\text{тв.})$ – реакции замещения или двойного разложения.

В процессе приготовления катализаторов требуется обеспечить высокую глубину взаимодействия для формирования активного компонента заданного фазового и химического состава и с высоким количественным выходом. При этом необходимо не забывать о другой важной задаче – продукт взаимодействия должен обладать определенной величиной удельной поверхности и оптимальной пористой структурой.

Рассмотрим закономерности формирования фазового состава при твердофазном взаимодействии. Поскольку наибольшую долю среди катализаторов, получаемых методом смешения, составляют оксидные системы, то на их примере рассмотрим основные закономерности взаимодействия твердых частиц. Процесс взаимодействия оксидов является типичной твердофазной реакцией, относящийся к общему классу топохимических реакций, протекающих на границе раздела фаз между исходными веществами и продуктами реакции. Отличие от рассмотренных нами выше реакций разложения, полиморфного превращения и восстановления состоит в том, что в качестве исходных выступают два или более твердых вещества. Существует ряд представлений о механизме взаимодействия между частицами твердых веществ, в частности оксидов. Не останавливаясь на детальном рассмотрении различных теорий, остановимся очень кратко на наиболее распространенных из них, обращая внимание на следствия этих теорий, представляющий интерес для приготовления катализаторов.

Можно выделить несколько наиболее распространенных механизма твердофазного взаимодействия оксидов.

1. Согласно модели Яндера скорость реакции между сферическими зёрнами фаз А и В определяется скоростью односторонней диффузии молекул В («покрывающего компонента») в фазу А («покрываемый компонент») через слой продуктов реакции АВ. Предполагая, что: а) в реакции участвует вся поверхность зёрен компонента А и концентрации диффундирующего вещества В на границах раздела фаз А/АВ и АВ/В в течение опыта остаются постоянными; б) исходные реагенты не образуют твердых растворов; в) эквивалентные объемы компонента А и продукта АВ равны, и используя геометрическую модель (рисунок 68, а), Яндер вывел кинетическое уравнение:

$$f(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = K_1 \tau,$$

где: α – степень взаимодействия покрываемого компонента А ко времени τ ;
 K_1 – константа.

Вследствие существенных упрощений, принятых при выведении этого уравнения, результаты расчетов во многих случаях не согласуются с экспериментом, и потому было сделано много попыток его усовершенствования.

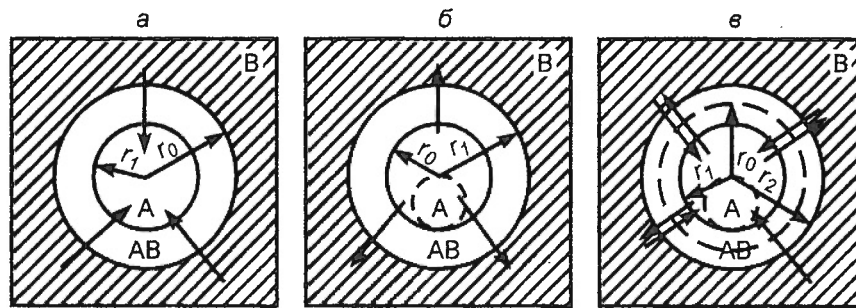


Рисунок 68. Схемы реагирования сферического зерна по Яндеру (а), по анти-Яндеру (б), по Вагнеру (в).

2. Модель анти-Яндера (рис. 68, б). Согласно этой модели реакция между твердыми частицами осуществляется путем односторонней диффузии частиц компонента А через слой продукта АВ наружу к поверхности раздела АВ/В, где и происходит рост слоя продукта. При условии равенства эквивалентных объемов реагента А и продукта АВ, когда площади внутренней и внешней поверхности слоя продукта реакции АВ равны ($z = 1$), получается уравнение анти-Яндера:

$$f(\alpha) = 1/z + (2/3)\alpha - \frac{(1 + \alpha z)^{2/3}}{z} = K_2\tau$$

где: z – отношение эквивалентных объемов продукта реакции и покрываемого компонента.

3. В случае реакций твердофазного синтеза сложных ионных соединений может быть справедлива модель Вагнера, в основу которой положено представление о двусторонней диффузии частиц реагентов через слой продукта навстречу друг другу. В отсутствие пластического течения твердых веществ площадь соприкосновения между реагентом и продуктом реакции зависит: а) от отношения объемов продуктов реакции, образовавшихся на внешней и внутренней поверхностях слоя АВ за счет диффузии частиц исходных веществ, и б) от отношения эквивалентных объемов продуктов реакции и компонента А. Предполагается, что форма зерна не оказывает существенного влияния на результаты кинетического анализа. Для наглядности механизм протекания процессов этого типа может быть представлен следующей схемой:

| Система | MgO | MgAl ₂ O ₄ | Al ₂ O ₃ |
|-------------------------|--|--|---|
| Ионная диффузия | | 3Mg ²⁺ → ← 2Al ³⁺ | |
| Реакция на границах фаз | 4MgO – 3Mg ²⁺ + 2Al ³⁺ | | 4Al ₂ O ₃ – 4Al ³⁺ + 3Mg ²⁺ |
| Продукт | | MgAl ₂ O ₄ | 3MgAl ₂ O ₄ |

4. *Модель соприкасающихся частиц.* Нетрудно заметить, что все приведенные модели основаны на сильно упрощённых геометрических представлениях. Более правдоподобна (по крайней мере, при невысоких степенях взаимодействия) модель из системы частиц, соприкасающихся в отдельных точках. В данном случае скорость взаимодействия между компонентами твердофазной системы должна зависеть от скорости диффузии веществ через места контактов между частицами и, следовательно, от факторов, определяющих число контактов: равномерности распределения фаз А и В в исходной смеси, плотности упаковки частиц и соотношения их размеров. По данным некоторых исследований наибольшее число контактов между частицами имеет место тогда, когда отношение радиусов составляет ~ 8-10, а объемная доля мелкой фракции ~ 30%. При таких соотношениях размеров малые частицы помещаются в промежутках между более крупными и число контактов возрастает.

На скорость взаимодействия существенное влияние оказывает структура слоя продуктов реакции: пористый слой не оказывает серьезного сопротивления диффузии реагирующих веществ к реакционной поверхности, плотный слой, напротив, сильно ее замедляет. Структура слоя зависит от соотношения мольных объемов исходных веществ и продуктов их взаимодействия. Если продукт реакции имеет меньший объем, чем исходное вещество, то образующийся слой продукта будет пористым, в противном случае – плотным.

9.3. Факторы, влияющие на глубину взаимодействия компонентов в катализаторах, полученных методом смешения

При анализе изложенного выше материала можно заключить, что независимо от применимости той или иной модели твердофазные реакции состоят из двух процессов:

- а) перенос вещества в зону реакции путем диффузии в зону реакции и
- б) собственно химической реакции.

В зависимости от типа используемых исходных веществ и получаемых продуктов реакции диффузия может быть:

- Вакансионной – перемещение атомов или ионов в соседние вакантные узлы;
- Междоузельной – перемещение из одних междоузельных позиций в другие;
- Эстафетной – перемещение из одних регулярных узлов в другие через междоузлия.

Представления о диффузионном механизме позволяют выделить ряд факторов, регулируя которые можно влиять на глубину взаимодействия смешиваемых компонентов. К числу основных факторов относятся:

- Дисперсность, удельная поверхность;
- Степень гомогенизации смеси;
- Гранулометрический состав порошков и соотношение между компонентами смеси;
- Фазовый состав и химический состав смешиваемых компонентов;
- Плотность прессования (сжатия) смеси;
- Температура и время прокаливания.

Коротко остановимся на анализе этих факторов.

1. *Дисперсность, удельная поверхность.* Является достаточно очевидным, что для увеличения скорости взаимодействия необходимо увеличить размер поверхности соприкосновения между частицами реагентов путем уменьшения размера частиц или увеличения их дисперсности. При этом одновременно уменьшается толщина слоя продуктов реакции, через который происходит диффузия, что также приведет к увеличению скорости реакции.

Наибольшего увеличения скорости реакции следует ожидать, если молекулы хотя бы одного из реагирующих веществ поступают из жидкой или газовой фазы.

2. *Степень гомогенизации смеси.* Требование высокой степени гомогенизации смешиваемых компонентов прямо следует из зависимости скорости взаимодействия от площади контакта.

3. *Плотность прессования (сжатия) смеси.* Влияние этого фактора обусловлено тем обстоятельством, что максимальная площадь контактов достигается только при очень тесном контакте взаимодействующих частиц.

4. *Гранулометрический состав порошков и соотношение между компонентами смеси.* Смешиваемые компоненты, как правило, состоят не из первичных частиц, а из их агрегатов. Неоспоримым является факт, что чем крупнее агрегаты, тем ниже скорость реакции. В этой связи принципиальным является вопрос до какого размера необходимо размалывать агрегаты, чтобы реакция твердофазного взаимодействия протекала быстро, а затраты на размол были не так велики. В этой связи рассмотрим один из интересных результатов о влиянии гранулометрического состава порошков оксида алюминия и магния при синтезе магнийалюминиевой шпинели. Зависимости степени пре-

вращения от времени реакции при изменении размера частиц порошков представлены на рисунке 69. Для исключения влияния других факторов исходные порошки были сначала размолоты до определенного размера и далее монофракционные порошки были прокалены при очень высокой температуре (1600 °С, 12 ч). После этого готовили смеси порошков и их прокаливали при 1300 °С. Из рисунка видно, что при использовании порошков с одинаковым размером частиц (рис. 69, кривая 1) выход шпинели наименьший и зависит от абсолютного размера частиц. Уменьшение зерен одного компонента при сохранении размера зерен второго компонента приводит к увеличению выхода шпинели (рис. 69, кривые 2 и 3). Максимальный выход шпинели наблюдается при отношениях размеров зерен $R_{MgO} : R_{Al_2O_3} = 0.2 - 0.3$ или $R_{Al_2O_3} : R_{MgO} = 0,07 - 0.01$. Если размер зерен оксида магния меньше размера зерен оксида алюминия (кривая 2), то скорость взаимодействия сначала высокая, а затем уменьшается. В противоположном случае, когда зерна оксида алюминия мельче, скорость взаимодействия меньше, хотя все-таки существенно больше, чем для частиц одинакового размера (кривая 3). При этом выход шпинели максимальный. Хотя приведенные результаты сделаны для системы очень далекой по сравнению с реальными каталитическими объектами, из них можно сделать важный практический вывод о том, что для повышения скорости твердофазного взаимодействия необходимо стремиться не просто к меньшему размеру частиц, но необходимо, чтобы размеры частиц смешиваемых компонентов существенно различались. Наибольшее увеличение скорости реакции достигается для полидисперсных частиц.

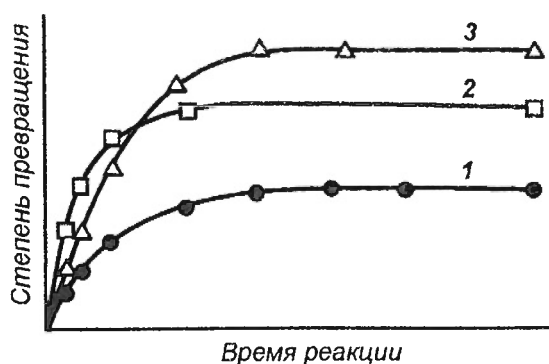
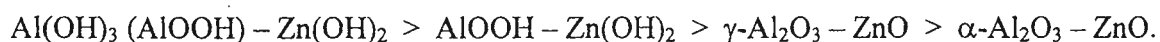


Рисунок 69. Зависимости степени превращения от времени прокаливания смеси порошков оксида алюминия и магния при одинаковом размере зерен (1), при уменьшении размера зерен MgO (2) и при уменьшении размера зерен Al_2O_3 (3).

5. *Фазовый состав и химический состав смешиваемых компонентов.* Для повышения реакционной способности оксидов в качестве исходных веществ применяются соединения, которые либо разлагаются, либо изменяют свою кристаллическую структуру при термообработке смесей. Здесь реализуется так называемый *эффект Хедвалла* повышения реакционной способности твердых тел во время или в результате

кристаллографических превращений. Суть данного эффекта можно продемонстрировать на примере уменьшения выхода Zn-Al шпинели при переходе от смесей гидроксидов к смесям оксидов в следующем ряду:



В обратном направлении этого ряда уменьшается температура начала шпинелеобразования. Это благоприятно сказывается и на формировании текстурных характеристик получаемого продукта. Таким образом, для получения высокого выхода шпинели с большей величиной удельной поверхности для синтеза необходимо использовать смеси гидроксидов, а не оксидов.

6. *Температура прокаливания.* Так как процессы диффузии становятся заметными при температуре, составляющей примерно половину от температуры плавления (температура Таммана), то эту температуру можно ориентировочно считать минимальной, при которой данное вещество начинает взаимодействовать с заметной скоростью. При повышении температуры скорость взаимодействия увеличивается. Однако в целом взаимодействие между сухими порошкообразными веществами протекает очень медленно и во многих случаях достигает некоторой стационарной степени превращения при заданной температуре. При этом следует учитывать, что с ростом температуры увеличиваются скорость спекания как исходных веществ, так и продуктов взаимодействия. Это может приводить как к замедлению скорости взаимодействия, так и снижению величины удельной поверхности продукта взаимодействия.

9.4. Пути интенсификации методов смешения

9.4.1. Мокрое смешение

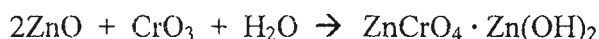
Метод смешения порошков для приготовления катализаторов в целом является малоэффективным и свое развитие он получил при синтезе керамики. В этой связи поиск путей повышения эффективности метода смешения при синтезе катализаторов всегда остается актуальной проблемой. Одним из возможных путей существенного повышения реакционной способности веществ является метод смешения в присутствии жидкой фазы, так называемое «мокрое» смешение. Идея метода мокрого смешения состоит в том, что в присутствии жидкой фазы один из смешиваемых компонентов переходит в растворимое состояние. В этом случае может реализовываться одновременно или порознь два процесса:

- Осуществление химического взаимодействия компонентов на стадии смешения.
- Пропитка одного из компонентов смеси раствором второго компонента и достижение таким образом очень равномерного распределения компонентов.

Наиболее широкое применение данный подход нашел при синтезе катализаторов на основе оксидов хрома. В этом случае в качестве исходного компонента используют хромовый ангидрид, который хорошо растворим в воде. Причем количество воды, добавляемое при синтезе катализаторов, как правило, соответствует количеству достаточному для получения пластичной массы. Приведем несколько примеров синтеза таких катализаторов.

1. Цинк-хромовый катализатор синтеза метанола

- а) «мокрое смешение»



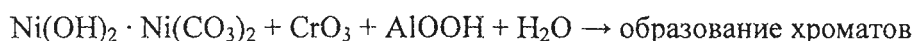
- б) сушка, размол, таблетирование

- в) восстановление \rightarrow хромит цинка

Катализатор, полученный данным методом, характеризуется более развитой удельной поверхностью, значительно более высоким объемом пор и высокой механической прочностью. Характерной чертой данного метода является независимость конечных свойств катализатора от размеров частиц исходного оксида цинка, поскольку он растворяется в присутствии хромовой кислоты с образованием хромата цинка.

2. Никель-алюмохромовые катализаторы

- а) мокрое смешение



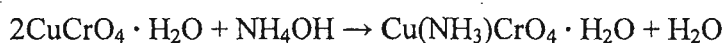
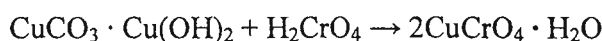
- б) сушка, прокалка, таблетирование

- в) восстановление \rightarrow образование дисперсного металлического Ni

По сравнению с методом соосаждения в катализаторе, полученном методом смешения, никель обладает более высокой дисперсностью при восстановлении его из хроматов за счет меньшего связывания никеля носителем оксидом алюминия.

3. Медно-хромовый катализатор

- а) смешение



- б) формовка, сушка, прокаливание, восстановление
активный компонент – оксид меди или металлическая медь.

В данном случае взаимодействие на стадии смешения так же способствует образованию дисперсных частиц активного компонента.

К числу других примеров использования метода мокрого смешения относится синтез ферритного K_2FeO_4 катализатора дегидрирования этилбензола. На стадии смешения используют оксид железа и водный раствор карбоната калия, что обеспечивает хорошую гомогенизацию смешиваемых компонентов и высокую степень образования феррита калия в процессе прокаливания катализатора.

Катализаторы на основе алюмината кальция. Большой интерес вызывает целая серия катализаторов на основе оксидов никеля, меди, цинка или кобальта, нанесенных на цементсодержащие носители. Характерной особенностью синтеза этих катализаторов является смешение предшественников активного компонентов таких как оксикарбонат никеля и цинка, нерастворимых в воде или водных аммиачных растворах, с алюминатами кальция.

Схема фазовых превращений в процессе смешения и последующего прокаливания при синтезе оксида никеля, нанесенного на алюминат кальция, приведена на рисунке 70.

Не вдаваясь в подробности всех протекающих реакций можно отметить несколько важных моментов. Первый состоит в том, что на стадии смешения наблюдается взаимодействие между никелем и алюминием с образованием гидроксоалюмината никеля $Ni_3Al_2(OH)_{12}$. Очевидно, что образование гидроксоалюмината никеля не возможно объяснить без предположения о растворении оксикарбоната никеля в водном растворе. В свою очередь причиной такого растворения является гидратация алюмината кальция в воде. Причем глубина гидратации и глубина взаимодействия увеличивается при переходе от воды к водноаммиачному раствору.

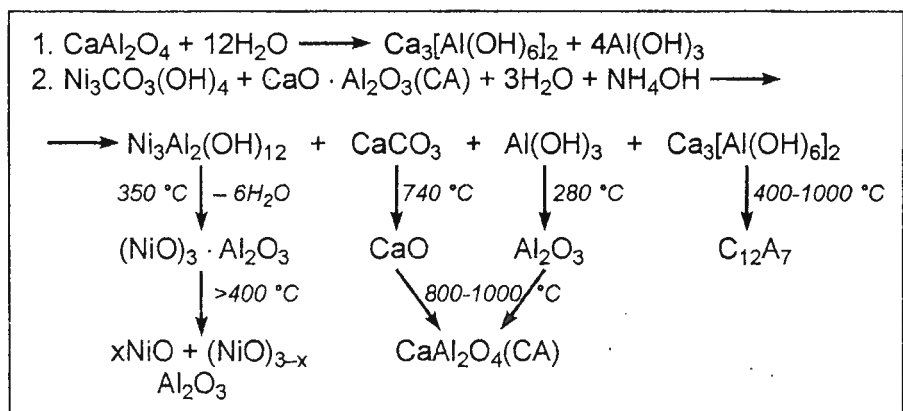


Рисунок 70. Схема фазовых превращений при приготовлении катализаторов на основе алюминатов кальция.

В конечном итоге получаемый катализатор характеризуется высокой дисперсностью нанесенного оксида никеля, высокой удельной поверхностью формируемого при таком синтезе цементсодержащего носителя и высокой механической прочностью катализатора в целом. Величина поверхности носителя напрямую зависит от глубины гидратации алюмината кальция на стадии смешения.

9.4.2. Механохимическая обработка

Применение механохимической обработки при синтезе катализаторов одна из наиболее интенсивно развивающихся областей прикладного катализа. Развитие механохимии начиналось с процессов измельчения. Именно после обработок в различных измельчителях было обнаружено, что происходит не только изменение размера частиц материалов, но и изменение их физико-химических свойств. Это дало основание ввести термин механохимическая активация (МХА). Измельчение веществ широко применяется в химической промышленности, в том числе и при производстве катализаторов. К настоящему времени в научной литературе по применению механохимии при приготовлении катализаторов опубликовано громадное количество публикаций. В настоящем пособии мы не будем останавливаться на всех этих многочисленных примерах, а остановимся только на основных обобщениях, которые описаны в ряде монографий и обзоров. Эти обобщения представлены в таблице 12, в которой рассмотрены изменения основных физико-химических свойств при механохимической обработке, и примеры процессов, активируемых во время обработки.

Таблица 12. Классификация превращений при механохимической обработке (МХО) катализаторов.

| № | Тип превращений | Какие характеристики изменяются | Примеры |
|-----|-------------------|---|---|
| I | T → T | <ul style="list-style-type: none"> • Поверхность (S) • Число активных мест на поверхности | Диспергирование – подготовка исходного сырья |
| II | T → T | <ul style="list-style-type: none"> • S • Создание дефектов в объеме • Активирование продукта | <ol style="list-style-type: none"> 1. Полиморфные превращения 2. Аморфизация кристаллической фазы 3. Термическое разложение |
| III | T+ жидкая фаза | <ul style="list-style-type: none"> • Интенсивный рост S • Дефектность структуры • Гидроксילирование поверхности | Приготовление катализаторов с использованием одного из компонентов в растворенном состоянии: <ul style="list-style-type: none"> • Увеличение сорбции • Увеличение глубины взаимодействия компонентов • Увеличение прочности |
| IV | T+T → T | <ul style="list-style-type: none"> • S • Параметры решетки и концентрация дефектов в объеме • Увеличение числа контактов между частицами • Удаление твердого продукта из зоны контакта между исходными реагентами | <ol style="list-style-type: none"> 1. Снижение температуры твердофазного взаимодействия компонентов при прокаливании 2. Взаимодействие МХА компонентов при гидратации в водной среде 3. Механохимический синтез в процессе МХО |
| V | T+T+ жидкая среда | <ul style="list-style-type: none"> • S • Число контактов • Дефектность • Коэффициент диффузии • Локальное повышение давления | Процессы гидротермального синтеза с применением механохимии |

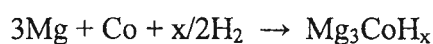
Как видно из анализа таблицы механохимическая обработка может существенно активировать различные процессы, протекающие при синтезе как однокомпонентных, так и многокомпонентных катализаторов. Наш интерес в данном разделе относится к примерам активации многокомпонентных систем. И в этой связи большой интерес при синтезе катализаторов вызывает *механохимический синтез (МХС)* – синтез веществ непосредственно в мелющих аппаратах высокой напряженности или при мягких температурах последующего прокаливания. Как отмечалось в разделе 4.3. *МХС можно рас-*

считать в качестве нового метода приготовления катализаторов в том случае, когда традиционными методами синтез:

- невозможен;
- требует очень высоких температур;
- идет по другим маршрутам.

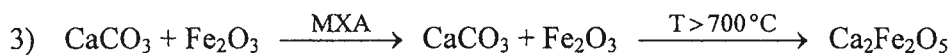
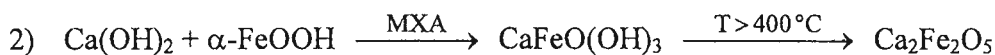
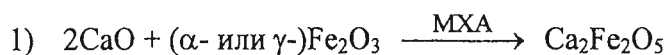
Ниже приведено несколько наиболее ярких примеров МХС при приготовлении катализаторов.

1. Синтез интерметаллидов и гидридов интерметаллидов как катализаторов гидрирования: Mg_2Co , $NiAl$, Ni_3Al , Mg_2Ni , Mg_3CoH_x .



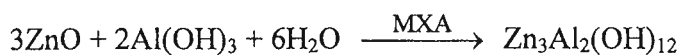
Важно отметить, что некоторые из приведенных выше интерметаллидов были получены впервые только при активации в планетарных мельницах.

2. Синтез перовскитов.



Из приведенных схем химических превращений видно, что образование перовскита непосредственно в планетарной мельнице происходит только при мехактивации смеси оксидов. При использовании в качестве исходных компонентов гидроксида или карбоната кальция для образования перовскита требуется дополнительная термическая обработка.

3. Синтез гидроксоалюминатов при МХО в водной среде.



10. Физико-химические основы приготовления катализаторов методом нанесения

Многие промышленные катализаторы состоят из одного или нескольких активных компонентов нанесенных на поверхность носителей. Такие каталитические системы принято называть нанесенными катализаторами. Как уже отмечалось выше, нанесенные катализаторы могут быть получены методами соосаждения или механического смешения.

Однако наибольшее распространение получили методы нанесения. По сравнению с другими методами они обладают рядом преимуществ:

- относительной простотой,
- меньшим количеством вредных отходов,
- возможностью получить более высокую дисперсность активного компонента с более эффективным его использованием.

Последнее обстоятельство особенно важно при приготовлении катализаторов на основе дорогостоящих и дефицитных веществ. Нанесенный активный компонент в нанесенных катализаторах может быть в виде:

- солей – $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, HgCl_2/C , $(\text{Ni-Mo})\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- кислот – фосфорная кислота на кремнеземистом носителе, гетерополикислоты (ГПК) W, Mo на носителях;
- расплава солей – расплав сульфованадата калия в избытке пиросульфата на SiO_2 ;
- оксидов – $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe-Mo-O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, VO_x/TiO_2 , VO_x/MgO , перовскиты/блочные носители;
- металлов – $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/C , $\text{Pt}(\text{Re}, \text{Sn})/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/C , $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- сплавов – $\text{Pt-Ru}/\text{SiO}_2$, $\text{Pt-Sn}/\text{Zn Al}_2\text{O}_4$.

10.1. Технологические аспекты метода

Схема стадий приготовления катализаторов методами нанесения приведена на рисунке 71. Последовательность или наличие некоторых стадий может изменяться в зависимости от применяемых способов нанесения и природы получаемого катализатора. Общими для всех случаев являются стадия подготовки исходных веществ и стадия нанесения.

Стадия подготовки исходных веществ включает в себя подготовку носителя и синтез соединений предшественников наносимого активного компонента. Подготовка носителя состоит обычно из его сушки, иногда из дополнительной термообработки или наоборот – заполнения пор носителя растворителем. Особенности стадии нанесения будут рассмотрены несколько позже, здесь же отметим, что наличие последующей стадии удаления избытка пропиточного раствора зависит от режима стадии нанесения. Стадия восстановления необходима только при приготовлении нанесенных металлических катализаторов и для некоторых каталитических систем ее целесообразно бывает проводить сразу же после стадии сушки без термообработки катализаторов в окислительной среде.

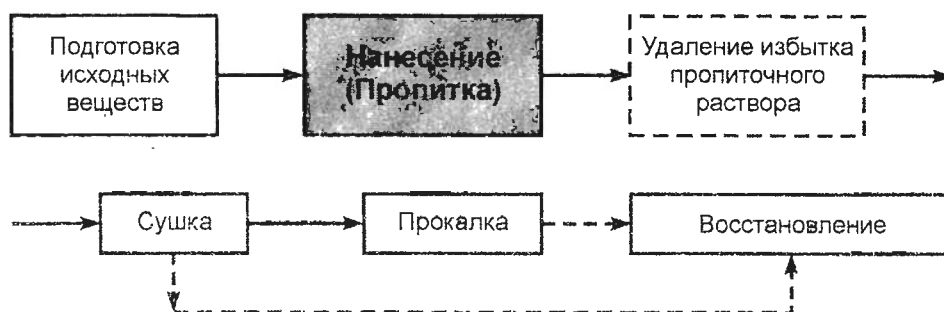


Рисунок 71. Схема стадий приготовления катализаторов методами нанесения.

Состояние и дисперсность активного компонента в нанесенных катализаторах зависит от большого числа факторов, определяемых как характеристиками исходного носителя и наносимого предшественника активного компонента, так и условиями проведения каждой из перечисленных выше стадий. Однако *стадия нанесения* является не только первой, но и *определяющей* при приготовлении нанесенных катализаторов.

Нанесение предшественников активного компонента можно проводить как из жидкой среды – из растворов, так и из газовой среды. Можно выделить несколько способов нанесения:

1. Из жидкой среды (общее название метода – **пропитка**):
 - пропитка (*impregnation*, *окклюдование*) при отсутствии взаимодействия наносимого вещества с поверхностью носителя;
 - адсорбция;
 - ионный обмен;
 - химическое взаимодействие.
2. Из газовой фазы:

- химическое взаимодействие;
- метод транспортных реакций.

Нанесенные катализаторы помимо способов их приготовления принято классифицировать по характеру взаимодействия наносимого предшественника с поверхностью носителя, поскольку от наличия или отсутствия этого взаимодействия в значительной степени зависят не только основные свойства получаемых катализаторов, но часто и выбор технологических условий всех стадий их приготовления. В этой связи нанесенные катализаторы подразделяют на:

- пропиточные – взаимодействие отсутствует, и нанесенное вещество осаждается в порах носителя в процессе сушки катализатора;
- адсорбционные – происходит адсорбция наносимого соединения из пропиточного раствора на поверхности носителя. Процессы адсорбции, как правило, обратимы;
- ионно-обменные – нанесение осуществляется за счет реакции обмена катионов или ионов в пропиточном растворе с поверхностными катионами или анионами носителя;
- закрепленные (*anchored*) и привитые (*grafted*) – нанесение происходит за счет протекания химического взаимодействия наносимого вещества (часто необратимого) с поверхностными функциональными группами. Различия в терминах «закрепленные» или «привитые» достаточно условные и в основном связаны с тем, подвергаются ли нанесенные соединения дальнейшим превращениям или остаются в неизменном состоянии после стадии нанесения.

Поскольку наибольшее практическое применение при приготовлении нанесенных катализаторов получил метод пропитки, т.е. нанесение из растворов, то в дальнейшем преимущественно будут рассматриваться каталитические системы, полученные данным способом. В зависимости от объема используемого пропиточного раствора по отношению к объему пор носителя различают следующие способы пропитки:

1. пропитка по «влагоемкости» – $V_{p-ра} = V_{пор}$;
2. по избытку пропиточного раствора – $V_{p-ра} \gg V_{пор}$.

В первом случае объем пропиточного раствора равен объему пор носителя, так называемой «влагоемкости» носителя. Под влагоемкостью понимают объем растворителя, который поглощает предварительно-высушенный носитель. Влагоемкость для крупных гранул носителя удобно определять весовым методом, а для порошкообраз-

ных – объемным титрованием до появления первых капель влаги на внешней поверхности частиц носителя.

При пропитке по избытку объем пропиточного раствора в несколько раз превышает объем пор носителя, при этом объем раствора должен не менее чем в два-три раза превышать насыпной объем носителя. После стадии пропитки гранулы отделяют от избытка пропиточного раствора. Данная операция будет отсутствовать в схеме на рисунке 71 при пропитке по влагоемкости.

В зависимости от того, заполнены ли поры носителя перед стадией пропитки чистым растворителем или поры пусты, пропитка может проводиться в *капиллярном* или *диффузионном* режиме.

Капиллярная пропитка. Нанесение вещества осуществляется за счет всасывания раствора в пустые поры носителя под действием капиллярных сил (метод сухой пропитки). При использовании тонкопористых носителей содержащийся в поровом пространстве воздух защемляется, при этом возникает очень высокое давление. Кроме того, при контакте оксидных носителей с водой происходит гидратация поверхности с выделением тепла. Оба процесса могут приводить к разрушению гранул носителя в тонкий порошок. Для устранения этого явления можно использовать вакуумирование носителя перед стадией пропитки или использовать режим диффузионной пропитки.

Диффузионная пропитка. Поры носителя предварительно заполнены сконденсированным растворителем. Это достигается либо за счет выдерживания носителя в паровоздушной среде, либо за счет пропускания через слой носителя потока пара растворителя. При таком режиме пропитки процесс нанесения сводится к диффузии растворенного вещества из пропиточного раствора в поры носителя (метод влажной пропитки).

В промышленных условиях пропитку проводят непрерывно или периодически. Варианты реализации таких методов приведены на рисунках 72 и 73.

Непрерывную пропитку, как это видно из рисунка 72-А, можно проводить только по избытку пропиточного раствора. Основным конструктивным элементом установки непрерывной пропитки является движущаяся бесконечная лента с подвешенными к ней сетчатыми корзинами из нержавеющей стали. Носитель загружают из бункера в корзины. При движении ленты корзины опускаются на определенное время в емкость с пропитывающим раствором, а затем поднимаются и перемещаются в обратном направлении, давая избытку раствора стечь в емкость. Влажный катализатор затем пересыхает в сборную емкость и отправляется на сушку. При пропитке, объем пропитывающего раствора непрерывно уменьшается, а при наличии сорбции наносимого вещества уменьшается также его концентрация. По этой причине в схеме должна быть предусмотрена система непрерывной дозировки свежего раствора в емкость для поддержания его концентрации постоянной.

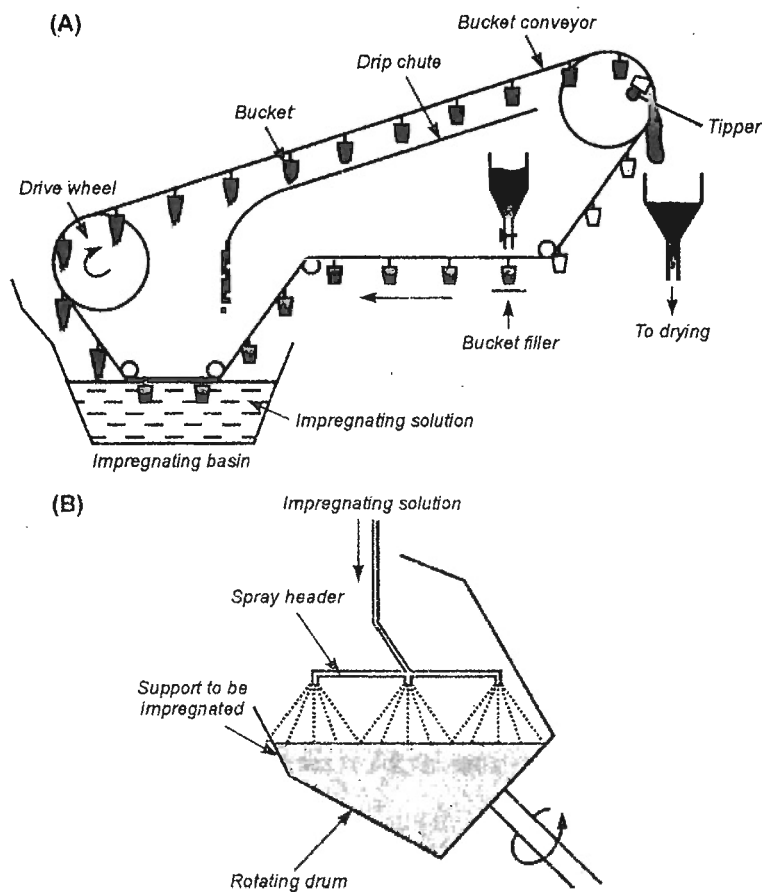


Рисунок 72. Методы пропитки при приготовлении нанесенных катализаторов:
 А) – непрерывная пропитка по избытку раствора;
 В) – периодическая пропитка по влагоемкости.

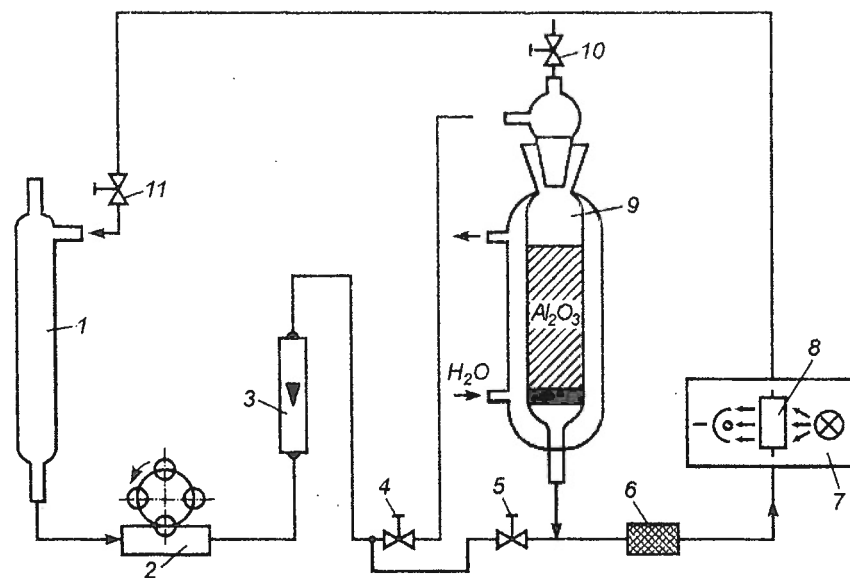


Рисунок 73. Схема установки для приготовления нанесенных катализаторов методом циркуляционной пропитки с одновременным изучением кинетики сорбции.

Периодическую пропитку проводят как по влагоемкости в режиме капиллярного всасывания, так и по избытку пропиточного раствора. В первом варианте пропиточный раствор разбрызгивают на носитель, который с целью равномерного распределения пропитывающего раствора непрерывно перемешивается за счет вращения емкости – пропитывателя (рисунок 72-В). Во вращающейся емкости нужно проводить пропитку и по избытку пропиточного раствора, если процесс пропитки осложнен сорбцией наносимого вещества. Однако при перемешивании носителя может происходить его истирание, усиливающееся по мере увлажнения гранул. В более щадящем режиме проводится пропитка в периодическом режиме при циркуляции пропитывающего раствора через неподвижный слой носителя (рисунок 73). В установке может быть предусмотрена система непрерывного контроля за изменением концентрации пропитывающего раствора во времени пропитки.

Все варианты пропитки имеют свои преимущества и недостатки. Капиллярная пропитка по влагоемкости является наиболее простым способом. Здесь практически нет потерь пропиточного раствора, достаточно точно удается получить заданную концентрацию наносимого вещества в пересчете на брутто объем или массу катализатора. Однако в этом варианте очень трудно получить равномерное распределение активного вещества по всем гранулам носителя, как из-за трудности достижения равномерного перемешивания носителя, так и из-за ошибок в определении его влагоемкости.

Пропитка по избытку пропиточного раствора, особенно в режиме его циркуляции позволяет получать достаточно однородные по составу катализатору. Однако имеются большие потери активных веществ в растворе, остающемся после пропитки, если степень сорбции вещества невелика. При синтезе катализаторов на основе благородных металлов требуется степень сорбции не менее 98-99 %. Повторное использование отработанных пропиточных растворов не всегда возможно из-за частичного растворения носителя в процессе пропитки и загрязнения таким образом пропиточного раствора компонентами носителя.

10.2. Общие представления о процессах, протекающих при формировании нанесенных катализаторов

Активность нанесенных катализаторов можно выразить уравнением

$$W = A_{y0} g S \eta,$$

где: A_{y0} – активность единицы поверхности нанесенного активного компонента,

S – поверхность активного компонента,

g – содержание активного компонента в единице веса или объема катализатора.

Для металлических катализаторов при определении количества активного компонента необходимо учитывать степень восстановления (x) до металла –

$$g = g_0 x.$$

η – степень использования активного компонента, зависит от пористой структуры носителя и распределения активного компонента по грануле катализатора.

Так как в большинстве случаев удельная активность монофункциональных катализаторов не зависит от способа получения, то их наблюдаемая активность зависит от количества введенного в носитель активного компонента и его дисперсности. Оба этих параметра определяются условиями приготовления и в этом плане задачи научных основ приготовления нанесенных катализаторов сводятся к раскрытию закономерностей формирования активного компонента с заданным химическим составом, количеством и дисперсностью.

Количество активного компонента, которое можно ввести в катализатор, и его дисперсность определяются:

- химическими свойствами наносимого соединения;
- химической природой и текстурой носителя;
- условиями нанесения.

В общем случае количество наносимого активного компонента можно представить как функцию параметров:

$$g = f(\chi, R_z, S_n, r_{cp}, V_n, \varepsilon, D_z, \mu_{жс}, \sigma, \theta, \Phi, \beta, \tau, C_0)$$

В данном выражении:

- χ – обобщенный параметр, характеризующий химические свойства наносимого вещества и носителя. Детальная расшифровка этих характеристик будет дана ниже при рассмотрении закономерностей и механизмов закрепления предшественников на поверхности.
- Параметры, характеризующие макро- и микро-текстурные характеристики носителя: R_z – радиус зерна; S_n – площадь поверхности, r_{cp} – средний радиус пор, V_n – объем пор, ε – пористость.
- Физико-химические характеристики поверхности носителя и раствора: σ – поверхностное натяжение, θ – угол смачивания, Φ и β – фактор формы и коэффициент кривизны мениска в поре.
- Характеристики раствора и условий пропитки: D_z – эффективный коэффициент диффузии, $\mu_{жс}$ – вязкость раствора, τ – продолжительность пропитки, C_0 – концентрация наносимого вещества в пропиточном растворе, t – температура раствора.

10.3. Уравнение материального баланса процесса адсорбционной пропитки

Концентрацию нанесенного активного компонента g обычно обозначают в г/г или мол/г носителя, а чаще в процентах от общей массы катализатора (мас.%). Величину g достаточно легко рассчитать из уравнений материального баланса для пропиточных и сорбционных катализаторов.

10.3.1. Пропиточные катализаторы

Если до начала пропитки имеется исходный пропиточный раствор объема V_0 с концентрацией предшественника активного компонента в нем C_0 , то общее количество вещества в исходном растворе будет равно

$$G_0 = V_0 c_0. \quad (1)$$

При пропитке по избытку пропиточного раствора в капиллярном режиме получим

$$G_r = g + (V_0 - V_\Sigma)c_0, \quad (2)$$

где: g (г/г носителя) – количество вещества, захваченное в поры носителя объемом V_Σ .

Приравняв $G_0 = G_r$ получим

$$V_0 c_0 = g + (V_0 - V_\Sigma)c_0 \quad (3)$$

отсюда

$$\underline{g = V_\Sigma c_0} \quad (4)$$

Для диффузионного режима

$$G_r = g + V_0 c_1. \quad (5)$$

где: c_1 – концентрация раствора после установления диффузионного равновесия.

Аналогично можно записать

$$V_0 c_0 = g + V_0 c_1, \quad (6)$$

так как $c_1 = \frac{c_0 V_0}{V_0 + V_\Sigma} = c_0 \frac{n}{n+1}$, где $n = \frac{V_0}{V_\Sigma}$ – избыток пропиточного раствора по отношению к объему пор носителя, то получаем количество нанесенного вещества методом пропитки в диффузионном режиме

$$\underline{g = V_\Sigma c_0 \frac{n}{n+1}}. \quad (7)$$

10.3.2. Сорбционные катализаторы

Для случая сорбционной пропитки количество вещества, нанесенное за время τ равно

$$g = a + c_\tau V_\Sigma \quad (8)$$

где: c_τ – текущая концентрация вещества в растворе в момент времени τ ;
 a – количество вещества адсорбированного на поверхности носителя за время пропитки τ .

Уравнения материально баланса для диффузионного и капиллярного режимов сорбционной пропитки соответственно можно записать

$$V_0 c_0 = a + c_\tau V_\Sigma + V_0 c_\tau \quad (9)$$

$$V_0 c_0 = a + c_\tau V_\Sigma + (V_0 - V_\Sigma) c_\tau \quad (10)$$

или в общем виде

$$V_0 c_0 = a + c_\tau V_\Sigma + (V_0 - V_\Sigma f) c_\tau \quad (11)$$

где: f – коэффициент, зависящий от режима пропитки
 $f = 1$ – для капиллярного режима
 $f = 0$ – для диффузионного режима

В случае если процесс сорбции описывается уравнением Ленгмюра, то при установлении адсорбционного равновесия можно записать следующие балансовые уравнения

$$V_0 c_0 = a + c_p V_\Sigma + (V_0 - V_\Sigma f) c_p \quad (12)$$

$$a = a_\infty \frac{c_p K}{c_p K + 1} \quad (13)$$

где: c_p – равновесная концентрация,
 K – константа равновесия адсорбции,
 a_∞ – предельная сорбционная емкость носителя.

Из приведенной системы двух уравнений, экспериментально определив равновесные параметры сорбции наносимого вещества на конкретном носителе, можно рассчитать начальную концентрацию пропиточного раствора C_0 для получения заданного содержания активного компонента g . Типичные экспериментальные изотермы сорбции приведены на рисунках 74 – 76. Характер изотерм при адсорбции одного и того же вещества, например, хлорплатината-иона: крутизна наклона, величина предельной сорб-

ционной емкости, существенно различаются для носителей, различающихся химической природой и величиной удельной поверхности (рис. 74 и 75). Аналогично, существенно изменяются изотермы и при адсорбции различных веществ (хлорплатината-иона и катионов Cu^{2+}) на поверхности однотипных носителей.

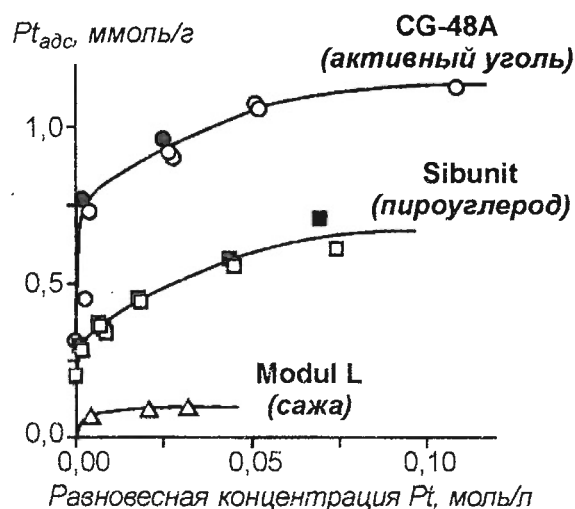


Рисунок 74. Изотермы адсорбции H_2PtCl_6 на углеродных носителях.

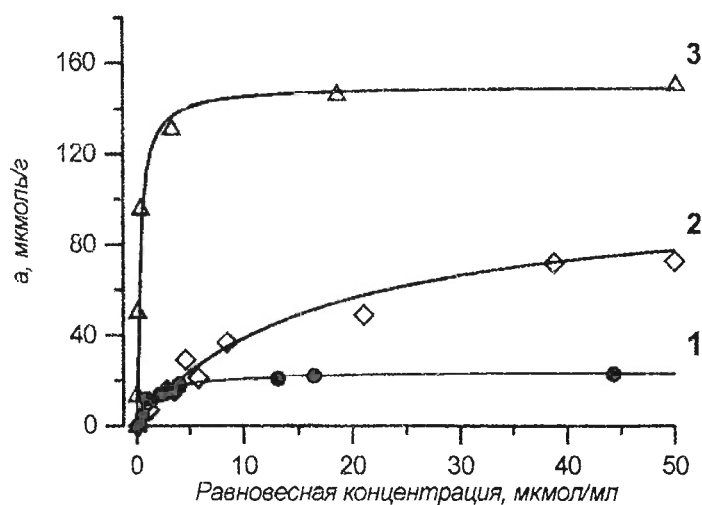


Рисунок 75. Изотермы адсорбции H_2PtCl_6 на поверхности:

- 1 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($220 \text{ м}^2/\text{г}$);
- 2 – MgAl_2O_4 ($50 \text{ м}^2/\text{г}$);
- 3 – ZnAl_2O_4 ($14 \text{ м}^2/\text{г}$).

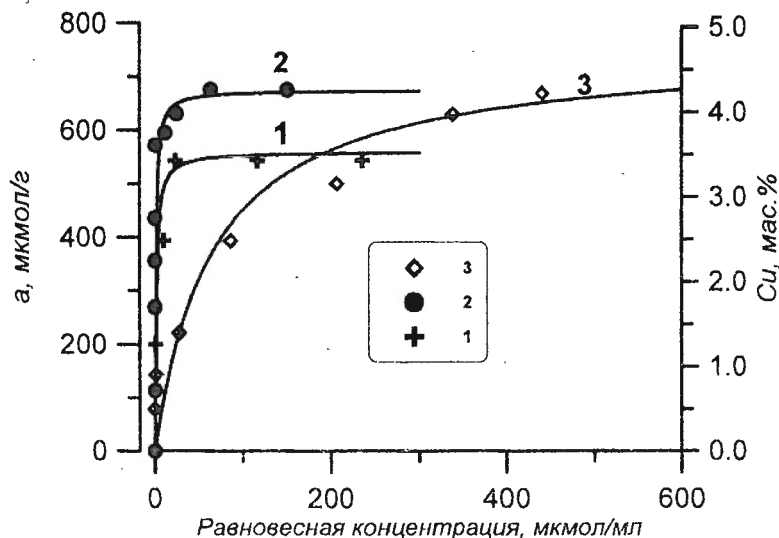


Рисунок 76. Изотермы адсорбции катионов меди из водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на поверхности: 1 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($220 \text{ м}^2/\text{г}$), 2 – MgAl_2O_4 ($50 \text{ м}^2/\text{г}$), 3 – ZnAl_2O_4 ($14 \text{ м}^2/\text{г}$).

Принадлежность катализатора к сорбционному или пропиточному типу можно приблизительно оценить из соотношения между количеством активного компонента, находящегося в адсорбированном состоянии и в объеме пропиточного раствора в порах носителя:

$$P = a/(g - a) = a/V_{\Sigma}c_0. \quad (14)$$

При $P > 1$ активный компонент в основном находится в сорбированном состоянии, и катализатор относится к «сорбционному» типу.

При $P < 1$, когда сорбция наносимого вещества очень мала, катализатор относится к «пропиточному» типу. На практике часто получаются катализаторы «смешанного» типа, когда сорбционная и пропиточная составляющая близки или различаются не более чем в 1,5 – 2 раза.

10.4. Особенности формирования пропиточных катализаторов. Однократная и многократная пропитка

При получении пропиточных катализаторов максимально возможное количество активного компонента, которое можно ввести за одну пропитку, определяется объемом пор носителя и растворимостью предшественника наносимого активного компонента

$$g = V_{\Sigma}c_s \quad (15)$$

где: c_s – растворимость соединения предшественника активного компонента,
 V_{Σ} – суммарный объем пор.

Если растворимость наносимого соединения или объем пор носителя недостаточны для получения желаемой концентрации активного компонента, то прибегают к многократной пропитке. Такая необходимость возникает при приготовлении высокопроцентных ($g \geq 20$ мас.%) катализаторов. Здесь важно отметить, что часто наблюдаемая на практике недостаточная величина объема пор носителя в значительной степени относится не только к самому активному компоненту, а к соединениям его предшественников, например, органическим солям или кристаллогидратам неорганических солей. В некоторых случаях объем наносимого соединения предшественника бывает настолько велик, что уже после первой пропитки поры могут быть в значительной степени заполнены солью, а содержание активного компонента при этом существенно ниже заданного. Поэтому перед повторной пропиткой необходимо прибегать к термической обработке катализатора, чтобы перевести наносимое вещество непосредственно в активный компонент или другое более плотное и нерастворимое промежуточное соединение, например, в оксид, если активным компонентом является металл.

Многократные пропитки сильно осложняют технологический процесс получения катализатора. По этой причине количество пропиток должно быть минимизировано для получения катализатора с заданными свойствами. Количество пропиток и объем пропиточного раствора можно рассчитать, учитывая, что после каждой стадии пропитки и термообработки происходит определенное изменение свободного объема пор носителя вследствие накопления в порах промежуточного соединения.

Объем, занимаемый промежуточным соединением металла (после стадии термической обработки) после 1-ой пропитки равен

$$\Delta V = \frac{g_1}{\rho} \frac{M}{A} = g_1 \alpha, \quad \alpha = \frac{M}{A\rho}, \quad (16)$$

где: ρ – плотность промежуточного соединения,
 A/M – доля металла в соединении,
 A – относительная масса металла;
 M – относительная молекулярная масса соединения;

Если в процессе приготовления катализатора по полной влагоемкости (V_0) из раствора с концентрацией c_0 поры не забиваются и происходит равномерное распределение промежуточного соединения, то свободный объем пор после первой пропитки и термообработки составит

$$V_1 = V_0 - \Delta V = V_0 - g_1 \alpha = V_0 - V_0 c_0 \alpha = V_0 (1 - c_0 \alpha) \quad (17).$$

Соответственно после i пропитки свободный объем пор будет равен

$$V_i = V_0(1 - c_0\alpha)^i = V_0 - g\alpha \quad (18).$$

Из уравнения (18), если известна величина α , после простейших преобразований можно рассчитать все важнейшие технологические параметры приготовления нанесенного катализатора методом многократной пропитки: количество пропиток i , количество нанесенного металла g за определенное число пропиток, общий расход пропиточного раствора или начальную концентрацию пропиточного раствора.

Так количество пропиток для нанесения g г металла/г носителя при заданной концентрации c_0 может быть определено по формуле:

$$i = \frac{\lg(1 - g\alpha/V_0)}{\lg(1 - c_0\alpha)} \quad (19).$$

Количество внесенного металла g за i пропиток определяется как

$$g = V_0 - \frac{(1 - c_0\alpha)^{i-1}}{\alpha} \quad (20).$$

Расход пропиточного раствора за i пропиток:

$$V_p = V_0 \sum_{1}^{i-1} (1 - c_0\alpha)^{i-1} \quad (21).$$

Рассчитав количество пропиток для нанесения заданного количества металла g можно оценить минимальный необходимый для этого объем пор носителя

$$V_{0\min} = \frac{g\alpha}{1 - (1 - c_0\alpha)^i} \quad (22).$$

Коэффициент α может быть определен для всех промежуточных соединений, для которых известна плотность, при условии отсутствия взаимодействия с носителем на стадии термообработки, приводящего к образованию объемных или поверхностных соединений. Данный коэффициент может быть так же определен экспериментально при измерении изменения объема пор после каждой или определенного числа пропиток. Следует отметить, что совпадение величины α , рассчитанной из физических свойств соединения, и определенной экспериментально, будет максимальным при равномерном распределении активного вещества по поверхности носителя. В случае неравномерного распределения за счет кристаллизации промежуточного вещества в устьях пор можно ожидать больших отклонений в изменении объема пор.

10.5. Механизмы закрепления предшественника активного компонента на поверхности носителя

Многочисленными исследованиями было показано, что дисперсность активного компонента в катализаторах, полученных методом пропитки, ниже, чем методами, обеспечивающими взаимодействие наносимого предшественника с поверхностью носителя. В качестве примера на рисунке 77 приведены зависимости размера частиц платины от ее содержания в восстановленных в одинаковых условиях Pt/SiO₂ катализаторах, полученных методом пропитки и катионного обмена. Нетрудно заметить, что даже при очень низких концентрациях нанесенной платины размер ее частиц в пропиточных катализаторах составляет 6 – 8 нм, что значительно больше, чем в образцах катализатора, полученного катионным обменом. При этом размер частиц в катионообменных образцах сохраняется постоянным в очень широком интервале концентраций.

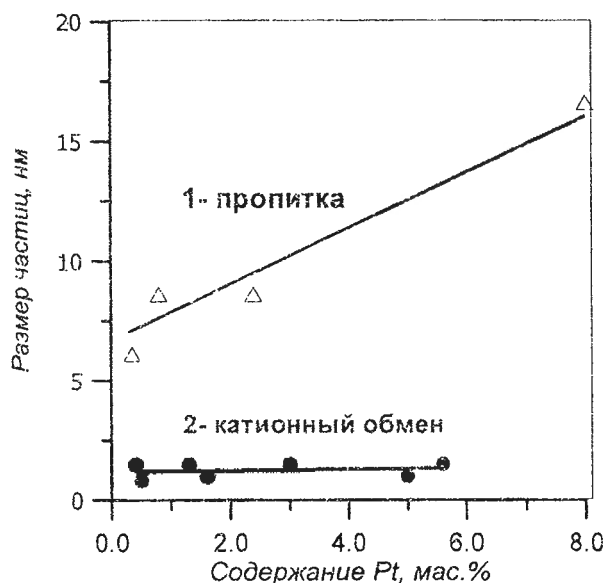
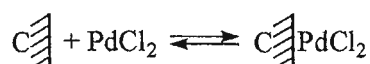


Рисунок 77. Зависимость размера частиц Pt от содержания металла в Pt/SiO₂ катализаторах, приготовленных: 1 – методом пропитки из раствора H₂PtCl₆; 2 – катионным обменом из раствора [Pt(NH₃)₄]²⁺. Условия активации образцов: – сушка на воздухе при 120 °С 16 ч – восстановление водородом при 410 °С 6 ч.

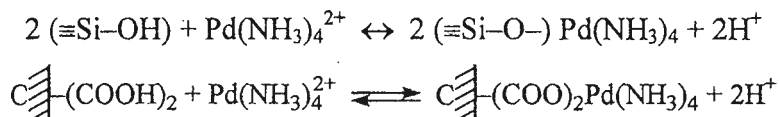
В этой связи знание механизмов закрепления наносимых соединений на поверхности носителя является актуальной проблемой научных основ приготовления катализаторов данного класса. Ниже рассмотрены основные схемы закрепления наносимых соединений на поверхности носителя, наиболее часто встречающиеся при приготовлении катализаторов методами нанесения.

1. Адсорбция в молекулярно-дисперсном состоянии

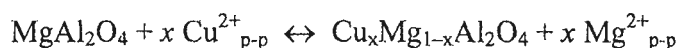


Закрепление молекул хлорида палладия происходит за счет образования поверхностных π – комплексов с C=C группами углеродного носителя;

2. Ионный (катионный или анионный) обмен с поверхностными функциональными группами:



3. Катионный обмен с поверхностными катионами, входящими в структуру носителя:



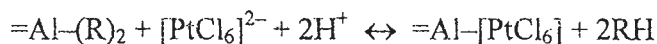
4. Необратимое химическое взаимодействие:

Закрепление металлорганических комплексов при нанесении из неводных растворов или газовой сред:

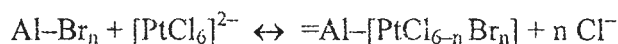


Характерно, что анализируя состав и количество выделяющегося по подобному типу реакций газа, можно оценить состав и строение поверхностных гидроксильных групп, участвующих в реакции закрепления.

5. Лигандный обмен:



6. Лигандное замещение:



7. Электрохимическое восстановление металла на поверхности углеродного носителя при нанесении в анаэробных (т.е. в отсутствии воздуха) условиях электронным «газом», существующим вблизи углеродной поверхности;

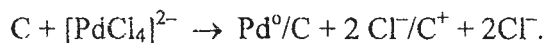


Схема 7 нанесения палладия в виде так называемого «палладиевого зеркала», в котором частицы металла находятся в грубодисперсном состоянии, является примером нежелательной побочной реакции нанесения. В настоящее время найдены условия проведения процесса приготовления катализаторов, полностью исключающие образование грубодисперсных металлических частиц палладия.

10.6. Основы электростатической теории сорбции из водных растворов электролитов

Поскольку характер взаимодействия наносимого вещества с носителем является определяющим в формировании дисперсного состояния активного компонента, то при приготовлении нанесенных катализаторов очень важно получить ответы на вопросы:

будет ли наносимое вещество сорбироваться на поверхности носителя, по какой из приведенных выше схем будет протекать процесс нанесения, и какие свойства системы необходимо знать, чтобы целенаправленно управлять процессом? В наибольшей степени теория приготовления нанесенных катализаторов разработана для стадии адсорбции катионов и анионов на поверхности оксидных носителей из водных растворов электролитов.

Хорошо известно, что в водной среде происходит поверхностная поляризация оксида и, в зависимости от pH среды, поверхность может заряжаться положительно или отрицательно, как показано на схеме, приведенной на рисунке 78.

Для всех оксидов существует характеристическая величина pH, при которой поверхность имеет нулевой заряд. Эта величина называется точкой нулевого заряда или изоэлектрической точкой (ИЭТ) носителя. Она определяет соотношение кислотно-основных групп на его поверхности.

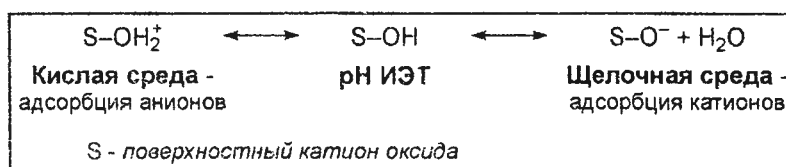
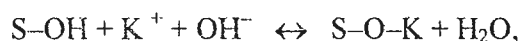
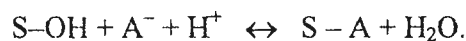
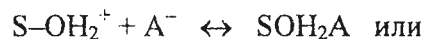


Рисунок 78. Схема поверхностной поляризации оксидов в различных средах.

При pH пропиточного раствора больше pH ИЭТ на поверхности носителя преимущественно адсорбируются катионы:



где: S – поверхностный катион носителя, связанный с гидроксильной группой носителя, а при pH < pH ИЭТ носитель адсорбирует анионы:



В таблице 13 приведены значения pH ИЭТ для ряда наиболее часто используемых носителей. Следует подчеркнуть, что абсолютное значение ИЭТ очень сильно зависит от чистоты носителя. В зависимости от pH ИЭТ носители делятся на три типа:

- Амфотерные: Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 . В зависимости от pH пропиточного раствора на данных носителях возможна адсорбция катионов либо анионов.
- Катионообменники: WO_3 , SiO_2 . Они способны адсорбировать только катионы.
- Анионообменники: ZnO , MgO . На них адсорбируются преимущественно анионы.

Таблица 13. Значения рН ИЭТ некоторых оксидных носителей.

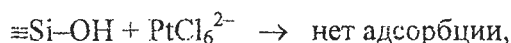
| | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------|--------------------------------|------|
| Носитель | WO ₃ | SiO ₂ | TiO ₂ | ZrO ₂ | Al ₂ O ₃ | ZnO | La ₂ O ₃ | MgO |
| рН ИЭТ | 0,5 | 1-2 | 6,0 | 6,7 | 7-8 | 8,2-9 | 10,4 | 12,4 |
| Адсорбируемые ионы | Катионы | | Катионы и анионы | | | Анионы | | |

Возможность адсорбционного обменного взаимодействия может быть оценена из следующих физико-химических характеристик системы: «носитель – раствор наносимого соединения»:

1. значение рН ИЭТ носителя;
2. значение рН пропиточного раствора;
3. знак и величина заряда иона наносимого соединения;
4. разница между величинами рН ИЭТ носителя и рН раствора:

$$\Delta pH = |pH_{ИЭТ} - pH_{р-ра}|.$$

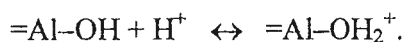
Зная перечисленные выше характеристики, можно не только предсказывать, но и в значительной степени управлять процессом адсорбции. Коротко остановимся на некоторых, ставших уже классическими, примерах, подтверждающих это заключение. Силикагель, являясь типичным катионообменником, не адсорбирует платину из раствора платинохлористоводородной кислоты



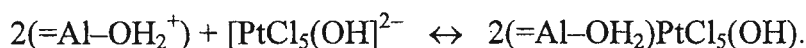
в то время как на оксиде алюминия протекает очень прочная адсорбция хлорплатинат-иона. В литературе существует несколько точек зрения на возможный механизм закрепления хлорплатинат иона. Некоторые авторы утверждают, что закрепление происходит непосредственно по механизму анионного обмена



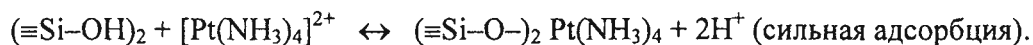
В тоже время существует другая точка зрения, согласно которой процессу адсорбции предшествует быстрая протонизация по схеме



Далее происходит достаточно медленная адсорбция анионов на положительно заряженных местах поверхности, причем ионы платины при этом претерпевают частичный гидролиз за счет повышения рН пропиточного раствора при закреплении протонов на поверхностных OH-группах



Ситуацию с силикагелем можно кардинально изменить, если изменить знак заряда наносимого соединения платины. Адсорбция аммиаката платины на силикагеле протекает достаточно быстро и прочно по механизму катионного обмена



Оксид алюминия, как амфотерный оксид, также адсорбирует аммиакат платины, но сила сорбции здесь ниже по сравнению с хлорплатинат-ионом, а количество адсорбированной платины резко возрастает с увеличением pH пропиточного раствора, путем добавления в раствор аммиака (рисунок 79).

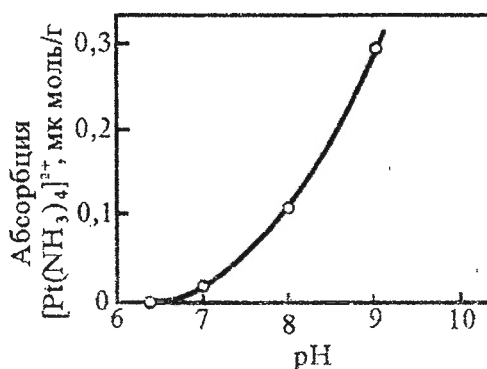


Рисунок 79. Влияние pH пропиточного раствора на адсорбцию аммиака платины на поверхности оксида алюминия.

Достаточно эффективным способом регулирования адсорбции является изменение знака заряда иона наносимого соединения. Но применить этот подход не всегда удастся, поскольку не для всех наносимых соединений, используемых при приготовлении катализаторов, можно получить предшественник в анионной или катионной форме. В таблице 14. приведены анионные и аммиачные катионные комплексы для некоторых наиболее часто используемых при приготовлении катализаторов металлов I-б, VII-а и VIII групп.

В некоторых случаях положительных результатов удастся достичь при использовании предшественника одного заряда, изменив pH ИЭТ носителя путем предварительного модифицирования его поверхности. Так, модификация поверхности оксида алюминия фтором приводит к уменьшению pH ИЭТ, а модификация магнием — к его увеличению.

Таблица 14. Анионные и катионные комплексы металлов I-б, VII-а и VIII групп.

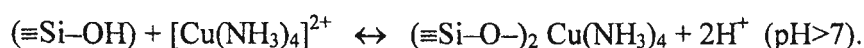
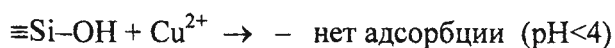
| | | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| Cu | Mn MnO ₄ ⁻ | Fe | Co | Ni | Анионные комплексы металлов I-б, VII-а и VIII групп |
| Ag | Tc | Ru | Rh RhCl ₆ ³⁻ | Pd PdCl ₄ ²⁻ | |
| Au AuCl ₄ ⁻ | Re ReO ₄ ⁻ | Os OsCl ₆ ²⁻ | Ir IrCl ₆ ²⁻ | Pt PtCl ₆ ²⁻ | |

**Катионные
комплексы
металлов I-б, VII-
а и VIII групп**

| | | | | |
|---|----|--|--|---|
| Cu Cu(NH ₃) _x ²⁺ | Mn | Fe | Co Co(NH ₃) _x ²⁺ | Ni Ni(NH ₃) _x ²⁺ |
| Ag Ag(NH ₃) _x ²⁺ | Tc | Ru Ru(NH ₃) ₅ Cl ²⁺ | Rh Rh(NH ₃) ₅ Cl ²⁺ | Pd Pd(NH ₃) ₄ ²⁺ |
| Au Au(NH ₃) ₄ ²⁺ | Re | Os | Ir Ir(NH ₃) ₅ Cl ²⁺ | Pt Pt(NH ₃) ₄ ²⁺ |

Управление адсорбционным взаимодействием возможно за счет изменения механизма адсорбции. Так, модифицирование поверхности γ -Al₂O₃ ионами F⁻, CH₃COO⁻, ClO₄⁻, способствует протеканию адсорбции [PtCl₆]²⁻ по механизму анионного обмена, в то время как модифицирование ее ионами Cl⁻ и Br⁻ вызывает протекание адсорбции [PtCl₆]²⁻ по механизму лигандного замещения.

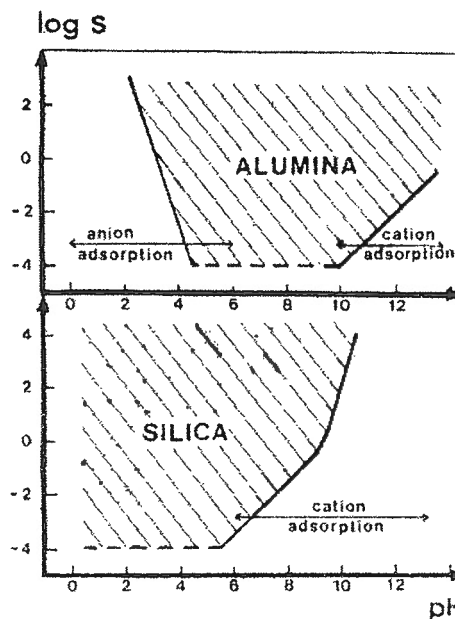
Важную роль pH пропиточного раствора и в особенности разницы значений между pH раствора и ИЭТ носителя можно продемонстрировать на примере адсорбции соединений меди на поверхности силикагеля. Так, хорошо известно, что на силикагеле адсорбция из водного раствора азотнокислой меди не протекает, хотя медь и находится в катионной форме. Это обусловлено тем, что растворы азотнокислой меди вследствие гидролиза имеют кислую реакцию. Однако при доведении pH раствора до 7-8 путем добавления аммиака адсорбция становится существенной, но, как нетрудно заметить, сорбируется здесь уже аммиачный комплекс меди



При регулировании процесса сорбции путем изменения pH пропиточного раствора необходимо учитывать два важных фактора. Первый состоит в том, что при переходе в сильнокислые или сильнощелочные растворы существенно увеличивается, как это

видно из данных рисунка 80, растворимость таких важных носителей как оксид алюминия и силикагель.

Рисунок 80. Влияние pH раствора на растворимость Al_2O_3 и SiO_2 .



Второй важный фактор – это возможное изменение состава комплексов от pH раствора. В качестве примера в таблице 15. приведен состав комплексов Mo(VI) при различных pH пропиточного раствора. Интересно отметить, что если в щелочной среде доминирует мооядерный комплекс MoO_4^{2-} , то в кислых средах преобладают полиядерные комплексы. В процессе нанесения молибдена из кислых растворов с поверхностью алюмооксидного носителя взаимодействуют полимерные анионы $(Mo_8O_{26})^{4-}$ и $(Mo_7O_{24})^{6-}$, что приводит к образованию на поверхности носителя преимущественно островковых полимолибдатных структур.

Таблица 15. Влияние pH пропиточного раствора на состав ионов Mo(VI).

| pH | Состав молибдат – ионов |
|-----|--|
| > 8 | MoO_4^{2-} |
| 6-8 | $MoO_4^{2-} \leftrightarrow Mo_7O_{24}^{6-}$ |
| 2-6 | $Mo_7O_{24}^{6-}$ |
| 1-2 | $Mo_8O_{26}^{4-}$ |

10.7. Распределение активного компонента в нанесенных катализаторах по зерну носителя

10.7.1. Типы распределения

Важнейшим свойством нанесенных катализаторов является характер распределения активного компонента по зерну носителя. По этому параметру катализаторы принято делить на четыре основных типа, схематически представленных на рисунке 81. Заштрихованная зона на рисунке относится к активному компоненту в сечении цилиндрического экструдата или сферического зерна катализатора.

1. **Равномерное распределение.** В катализаторах данного типа активный компонент равномерно распределен по всему объему носителя. Использование таких катализаторов наиболее целесообразно и эффективно для проведения медленных реакций, протекающих в кинетической области, когда $W_{\text{диффузии}} \gg W_{\text{хим.реакции}}$.

2. **«Корочковое» распределение.** У катализаторов этого типа активный компонент сосредоточен у периферии гранулы носителя. Такое распределение становится выгодным в случае быстрых реакций, протекающих во внутридиффузионной области ($W_{\text{диффузии}} \ll W_{\text{хим.реакции}}$), когда внутренняя часть зерна все равно не используется.

3. **Распределение «яичный белок».** Активный компонент расположен в средней области, удаленной как от центра, так и от внешней поверхности зерна. Такое распределение может быть полезно, когда центральная часть зерна не используется из-за диффузионных ограничений, а внешняя часть подвергается интенсивному истиранию или отравлению.

4. **Распределение «яичный желток».** В этом случае активный компонент не располагается на периферийной части носителя, а сконцентрирован ближе к центру зерна носителя. Катализаторы данного типа целесообразно применять для медленных реакций в случаях абразивного износа гранулы, например, при работе в движущемся или кипящем слое, а так же отравления катализатора ядами.

Причины возникновения неравномерного распределения активного компонента, в первую очередь корочкового, заложены в самой методике приготовления катализаторов методом пропитки. Однако природа этого явления, а, следовательно, и подходы к регулированию распределения различается для катализаторов сорбционного и пропиточного типов.

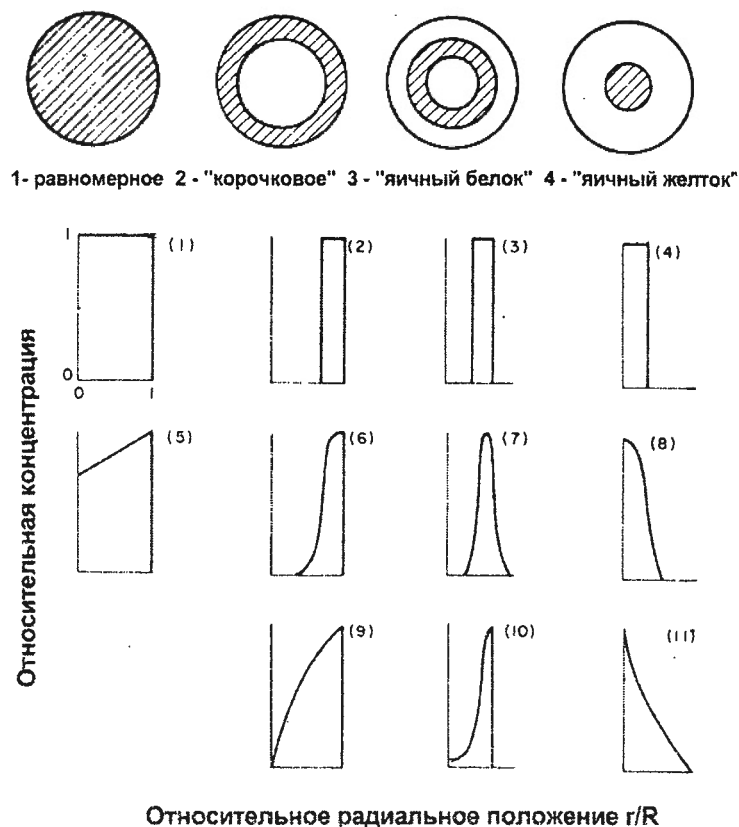


Рисунок 81. Схематическое изображение распределения нанесенного компонента по зерну катализатора.

10.7.2. Причины возникновения неравномерного распределения активного компонента

Как отмечалось выше, катализаторы пропиточного и сорбционного типа могут быть получены в режимах капиллярной и диффузионной пропитки. Если пропитка осуществляется в капиллярном режиме и не сопровождается процессом адсорбции растворенного вещества, то регулирование распределения активного компонента на этой стадии можно осуществлять, рассчитав характерное время капиллярного всасывания t_k по уравнению

$$t_k = \frac{8R^2\mu}{\bar{r}\sigma\cos\theta} \quad (23)$$

где: t_k – характерное время капиллярного всасывания, когда пропиточный раствор полностью заполняет все поровое пространство носителя,
 R – радиуса зерна катализатора,
 μ – вязкость раствора,
 σ – поверхностное натяжение,
 θ – угол смачивания поверхности носителя,
 \bar{r} – радиус капилляра (средний радиус пор).

Очевидно, что при капиллярной пропитке однородное распределение наносимого вещества будет достигнуто, если время пропитки будет заведомо больше времени капиллярного всасывания $\tau \gg t_k$. В противном случае распределение будет неравномерным.

При пропитке в диффузионном режиме характерное время пропитки равно

$$t_d = \frac{R^2(1+P)\beta}{D_k \varepsilon} \quad (24)$$

где: t_d – время, за которое диффундирующее вещество достигает центра носителя с радиусом зерна R ,
 β – коэффициент извилистости,
 ε – порозность носителя,
 D_k – молекулярный коэффициент диффузии компонента в растворе,
 P – отношение между адсорбированным и неадсорбированным состоянием наносимого компонента в объеме носителя.

Равномерное распределение будет достигнуто при $\tau \gg t_d$. Из приведенной формулы видно, что время достижения равномерного распределения для пропиточных катализаторов ($P \ll 1$) лимитируется только процессом диффузии и зависит от размера гранул, пористой структуры носителя и коэффициента диффузии наносимого соединения. В случае сорбционных катализаторов ($P \gg 1$) процесс может уже лимитироваться процессом адсорбции. Для сильносорбирующихся веществ характерное время диффузионной пропитки может быть настолько велико, что равномерное распределение компонента не будет достигнуто, если концентрация наносимого вещества меньше, чем предельная сорбционная емкость носителя.

Как повлияет процесс сорбции на распределение активного компонента при пропитке в капиллярном режиме? В такой ситуации происходят одновременно процессы объемного перемещения пропиточного раствора под действием капиллярных сил, сорбции наносимого вещества и дополнительной диффузии компонента, если процесс сорбции является обратимым. Распределение активного компонента при ограниченной продолжительности пропитки будет определяться соотношением

$$\alpha = \frac{t_d}{t_k} = \frac{r\sigma(1+P)\beta \cos \theta}{8D\varepsilon\mu} \quad (25)$$

При $\alpha \ll 1$ растворенное вещество перемещается вглубь зерна вместе с раствором, обеспечивая возможность получения равномерного распределения.

При $\alpha \gg 1$ преобладает диффузионный режим, и распределение активного компонента будет неравномерным.

Для того чтобы понять при каких условиях могут возникнуть такие ситуации подставим в уравнение (3) величины, характерные для водных растворов и получим значение

$$\alpha = \frac{1,35r(1+P)}{\varepsilon} \quad (26)$$

Из этого уравнения следует, что для сорбционных катализаторов, т.е. $P > 1$, во всех случаях $\alpha > 1$, т.е. общая скорость капиллярной пропитки лимитируется диффузией сорбирующегося компонента. Если величина $P \gg 1$, то скорость диффузии растворителя будет больше скорости диффузии активного компонента, и при $\tau < t_d$ возникает «корочковое» распределение.

Таким образом, в зависимости от типа катализатора и характера взаимодействия носителя с пропиточным раствором механизм образования неравномерного распределения различен. При нанесении несорбирующегося соединения как в режиме капиллярной, так и диффузионной пропитки, можно достигнуть однородного распределения простым способом за счет длительного выдерживания носителя в пропиточном растворе. Однако следует иметь в виду, что в процессе сушки катализатора вследствие капиллярного перемещения раствора может происходить существенное изменение распределения растворенного вещества внутри порового пространства носителя вплоть до выноса его на внешнюю поверхность и образования корочкового распределения. Для снижения степени перераспределения активного компонента прибегают к интенсификации процесса сушки или повышению вязкости пропиточного раствора. Для катализаторов сорбционного типа формирование распределения активного компонента происходит на стадии нанесения и в процессе удаления растворителя на стадии сушки существенных изменений в распределении, как правило, не наблюдается.

10.7.3. Подходы к регулированию распределения активного компонента в катализаторах сорбционного типа

Из анализа приведенных выше формул 23-25 можно предложить несколько различных вариантов получения адсорбционных катализаторов с равномерным распределением активного компонента по зерну носителя.

1. *Увеличение концентрации пропиточного раствора.* Глубина проникновения наносимого предшественника к центру зерна носителя будет увеличиваться с увеличе-

нием C_0 , и равномерное распределение может быть достигнуто, когда величина a будет приближаться к величине предельной сорбционной емкости носителя. Однако данный подход является не эффективным из-за существенного перерасхода активного компонента и увеличении доли пропиточной части в катализаторе.

2. *Уменьшение размера гранул.* Этот подход имеет технологические ограничения из-за роста гидравлического сопротивления слоя катализатора. Может применяться только для пылевидных катализаторов, эксплуатирующихся в кипящем слое. Для гранулированных катализаторов в качестве возможного решения может быть использование носителей в виде колец, причем толщина стенки должна быть приблизительно равна двойной толщине «корочки». Очевидно, что данный подход связан с ограничениями механической прочности колец.

3. *Увеличение времени пропитки.* Поскольку процесс адсорбции является обратимым, то с увеличением времени пропитки возможно частичное перераспределение наносимого вещества в случае его слабого взаимодействия с поверхностью носителя. Однако для сильно сорбирующихся веществ такой подход не эффективен.

4. *Повышение температуры пропиточного раствора.* При таком подходе возможно увеличение скорости диффузии из-за увеличения коэффициента диффузии, уменьшение вязкости раствора и скорости десорбции с ростом температуры. Все это может способствовать увеличению глубины проникновения наносимого вещества.

Увеличение времени пропитки с одновременным повышением температуры пропиточного раствора позволяет получать достаточное равномерное распределение платины, нанесенной из растворов аммиака платины на силикагель. Однако данный прием оказался неэффективным для платины, адсорбированной из растворов платинохлористоводородной кислоты на поверхности оксида алюминия. В этом случае достигнуть более равномерного распределения удалось с помощью введения в пропиточный раствор так называемых «конкурентов» сорбции. Очевидно, что такими конкурентами могут быть вещества, которые адсорбируются на поверхности носителя по аналогичному механизму. В тоже время эти вещества не должны понижать каталитическую активность и селективность получаемого катализатора. При синтезе Pt/Al_2O_3 катализаторов наилучшими конкурентами оказались неорганические и органические кислоты. В литературе были детально изучены закономерности сорбции различных кислот как из однокомпонентных, так и бинарных водных растворов с H_2PtCl_6 . Изотермы сорбции кислот – конкурентов приведены на рисунке 82.

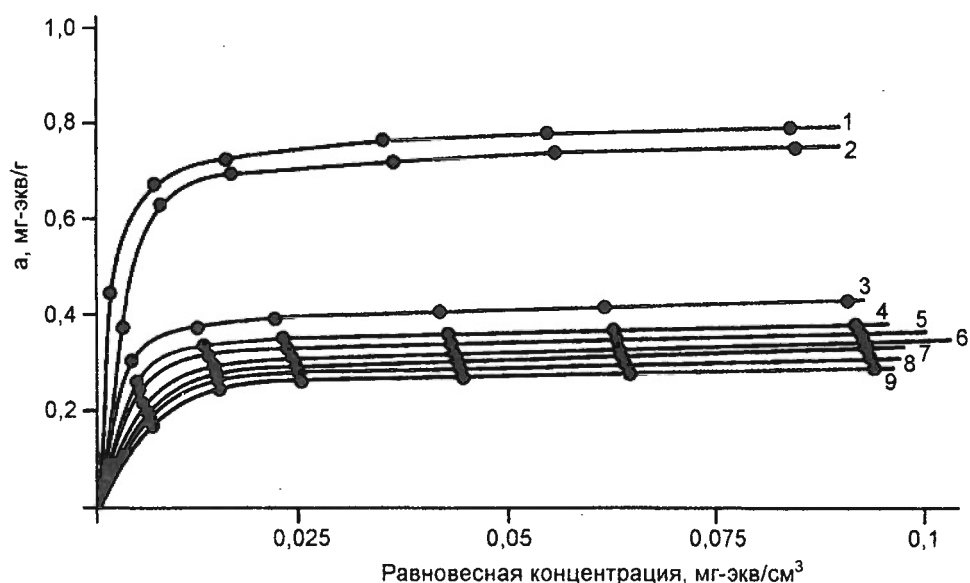


Рисунок 82. Изотермы сорбции из водных растворов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 20 °С.
 1 – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 2 – H_2SO_4 , 3 – HCOOH , 4 – H_2PtCl_6 , 5 – CH_3COOH , 6 – HCl , 7 – HNO_3 , 8 – HClO_4 .

При анализе полученных изотерм и кинетики адсорбции были получены следующие ряды:

Статическая объемная емкость



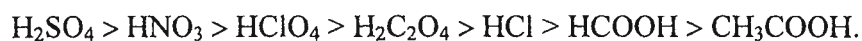
Избирательность сорбции (в соответствии со значениями констант сорбции)



Кинетический ряд сорбции



Степень замедления сорбции платины кислотами - конкурентами



Регулируя природу вводимого конкурента, его концентрацию, последовательность введения конкурента и время пропитки можно получить желаемые распределения платины по зерну носителя. Условия получения различных типов распределения суммированы в таблице 16. Для получения равномерного распределения платины необходимо использовать слабо сорбирующиеся конкуренты, например, соляную или уксусную кислоты. Как видно из рисунка 83, введение HCl при увеличении ее концентрации приводит к выравниванию распределения платины по грануле носителя по сравнению с пропиткой без конкурента сорбции.

Другие типы распределения платины, типа «яичный белок» или «яичный желток» удобнее всего получать, используя в качестве конкурента сорбции сильно сорбирую-

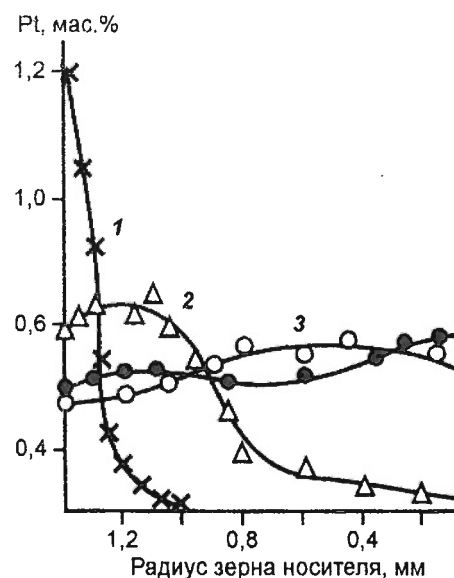
щееся вещество – щавелевую кислоту. Глубина распространения фронта сорбции платины к центру носителя и величина его отступления от внешней поверхности гранулы катализатора регулируется концентрацией щавелевой кислоты и временем пропитки. Наиболее четкие границы получаются, если носитель предварительно перед проведением сорбции платины обрабатывать водным раствором щавелевой кислоты, а нанесение, как конкурента сорбции, так и затем платины проводить в диффузионном режиме.

Таблица 16. Условия получения различных типов макрораспределения из двухкомпонентных пропиточных растворов.

| Распределение | Выбор конкурента | | Характеристика пропиточного раствора |
|---------------|---------------------|--|--------------------------------------|
| | природа, $K^{кс}$ | количества, $f = S^{кс} / S_{\Sigma}^{кс}$ | |
| ○ Корочковое | $K^{кс} \ll K^{ак}$ | 0, $\ll 1$ | $K^{ак} C_{ак} \ll K^{кс} C_{кс}$ |
| ● Равномерное | $K^{кс} < K^{ак}$ | 1 | $K^{кс} C_{кс} > K^{ак} C_{ак}$ |
| ⊙ Кольцевое | $K^{кс} > K^{ак}$ | < 1 | $K^{кс} C_{кс} \gg K^{ак} C_{ак}$ |
| ⊙ Центральное | | 1 | |

Примечание. $K^{кс}$, $K^{ак}$ – константы Генри, определяемые из изотерм сорбции соответственно конкурирующего сорбата и предшественника активного компонента; $S^{кс}$, $S_{\Sigma}^{кс}$ – текущая и полная объемные емкости носителя по конкурирующему сорбату; f – степень использования сорбционной емкости носителя; $C_{кс}$, $C_{ак}$ – концентрации соответственно конкурента и металлокомплекса в пропиточном растворе.

Рисунок 83. Радиальные профили концентрации платины (0,55 вес.% Pt) по сечению гранул Pt/Al₂O₃ катализаторов, полученных нанесением H₂PtCl₆.
1 – из водного раствора без конкурента сорбции;
2,3 – из раствора в 0,1 и 0,2 н HCl;
4 – на носитель, обработанный 0,2 н HCl.



10.8. Современные тенденции в области развития методов нанесения

10.8.1. Метод «deposition – precipitation»

Среди относительно новых тенденций в области развития методов нанесения является метод нанесения – осаждением (deposition – precipitation или DP – метод в англоязычной литературе). Основы метода DP были заложены еще в середине 80-х годов прошлого века, но интенсивное развитие метод получил в последние 10-15 лет. Как не трудно заметить из самого названия, метод основан на использовании закономерностей процесса осаждения в методе нанесения из жидкой среды. Он аккумулировал в себе все достижения метода осаждения, связанные с целенаправленным регулированием состояния осаждаемых частиц, их размера, и распределения по размерам.

Метод DP может быть использован при нанесении предшественников на поверхность носителя в виде:

- золь металлов,
- полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) металлов,
- золь или осадков гидроксидов.

С чем вызвана необходимость или иными словами, когда выгодно применять метод DP? Чтобы ответить на этот вопрос необходимо подчеркнуть, что при использовании метода DP удастся получать дисперсные частицы (с размером 4 нм и меньше) с узким распределением по размерам. Поэтому одной из основных причин использования данного метода может быть слабая или практически отсутствующая способность соединений некоторых металлов адсорбироваться на поверхности носителя, как, например, это обычно наблюдается при нанесении неорганических солей Fe(III) на поверхность SiO₂ или Al₂O₃. Вторая причина может быть связана с тем, что при адсорбции некоторых хлоридных комплексов благородных металлов поверхность дисперсных металлических частиц загрязняется ионами хлора, которые очень часто являются каталитическими ядами в некоторых реакциях. Такая ситуация, например, наблюдается при синтезе золотых катализаторов окисления CO, приготовленных адсорбцией комплекса [AuCl₄]⁻ на поверхности различных оксидных носителей. При нанесении предшественника золота в виде частиц его гидроксида отравляющее действие ионов хлора резко снижается.

Еще ряд причин использования метода DP можно найти при рассмотрении закономерностей нанесения палладия на углеродные носители. Здесь при формировании в процессе нанесения коллоидных частиц $[Pd(OH)_2]_n$ (где $n - 100$) с размером 2,0 – 2,4 нм удается предотвратить их проникновение в тонкие поры углеродного носителя и исключить формирование в микропорах большого количества, хотя и очень мелких частиц металла, но недоступных для реакционных газов. Способность палладия в гидроксидной форме восстанавливаться при более низких температурах, по сравнению с его хлоридными комплексами, является так же благоприятным технологическим аспектом при синтезе Pd/C катализаторов.

При получении катализаторов DP – методом через стадию формирования ПГК и осадков гидроксидов в качестве исходных реагентов обычно применяют те же соединения, что и в традиционных методах нанесения и осаждения. Так, например, Pd/C катализаторы готовят с использованием растворимых в воде соединений H_2PdCl_4 или Na_2PdCl_4 , для приготовления Au- и Pt-содержащих катализаторов используют соответственно золото- и платинохлористоводородную кислоты. Осаждение обычно производят NaOH, Na_2CO_3 или с помощью мочевины. В методе DP нет ограничений по использованию всех основных оксидных и углеродных носителей

В методическом плане реализация DP – метода возможна тремя способами:

1. Осадитель добавляется к носителю, суспендированному в растворе предшественника активного компонента.
2. Раствор предшественника добавляется к суспензии носителя в щелочном растворе.
3. Раствор предшественника смешивается со щелочным агентом, для того чтобы получить коллоидные соединения предшественника в форме ПГК или золь и далее этот раствор контактирует с носителем.

Последний метод наиболее удобен при нанесении на гранулированные носители. Однако здесь необходимо прибегать к специальной стабилизации коллоидных частиц, чтобы исключить их коагуляцию в объеме до стадии проникновения раствора в поры носителя. Наиболее распространенным является первый способ приготовления. Хотя суть метода в общем плане понятна, механизм протекания отдельных стадий в процессе образования осадков на поверхности еще недостаточно ясен.

В целом процесс нанесения в DP – методе состоит из двух стадий:

- 1) осаждение из объема раствора, находящегося как в порах носителя, так и над

носителем;

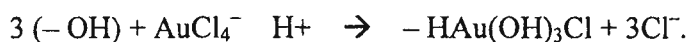
2) взаимодействие осадка с поверхностью носителя.

Количество соли в исходном растворе рассчитывается исходя из желаемого количества вещества, которое необходимо осадить на поверхности носителя. Однако, поскольку в данном методе используется очень большой объем пропиточного раствора по отношению к объему пор носителя, то количество растворенного вещества в растворе над носителем значительно превышает его величину в поровом пространстве. По этой причине, если процесс осаждения проводить неправильно, то значительная доля осадка может образовываться в объеме раствора над носителем, а не в его порах. Естественно, что такого нежелательного явления стремятся избежать.

Хорошей дисперсности и гомогенности активной фазы удастся достигнуть, когда в процесс осаждения вовлекаются поверхностные ОН-группы носителя. Самопроизвольно такой процесс осаждения протекает при контакте носителей с растворами легкогидролизующихся солей. Такой процесс «поверхностного» осаждения наблюдался при контакте с водных растворов солей Cu(II) и In(III) с поверхностью оксида алюминия, цинк- и магний алюминиевой шпинелей. Однако, поскольку концентрация таких групп на поверхности ограничена, то для увеличения количества осаждаемого вещества приходится вводить дополнительное количество щелочного осадителя. В этом случае процесс осаждения сильно зависит:

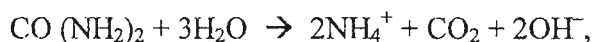
- от концентрации соли в растворе,
- pH, времени и температуры осаждения,
- скорости добавления осадителя.

Обычно осаждение проводят из очень разбавленных растворов при медленном добавлении осадителя. Оптимальные величины pH и температуры осаждения, естественно, определяются природой осаждаемого гидроксида, а для одного и того же гидроксида зависят еще и от природы носителя. Поверхность носителя в этом случае действует как нуклеирующий агент, т.е. она способствует образованию зародышей новой твердой фазы, на которой в последствие формируется частицы гидроксида. Возможно, что важную роль здесь так же играют гидроксильные группы. Так, было показано, что при осаждении золота на TiO₂ щелочью NaOH максимальное содержание Au достигается при pH (pH – 6) изоэлектрической точки TiO₂, то есть когда заряд поверхности нейтральный. Предполагается, что на поверхности сначала протекает реакция



Затем, когда pH раствора достигает pH ИЭТ носителя поверхностные комплексы $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}$ начинают действовать как центры зародышеобразования для $\text{Au}(\text{OH})_3$.

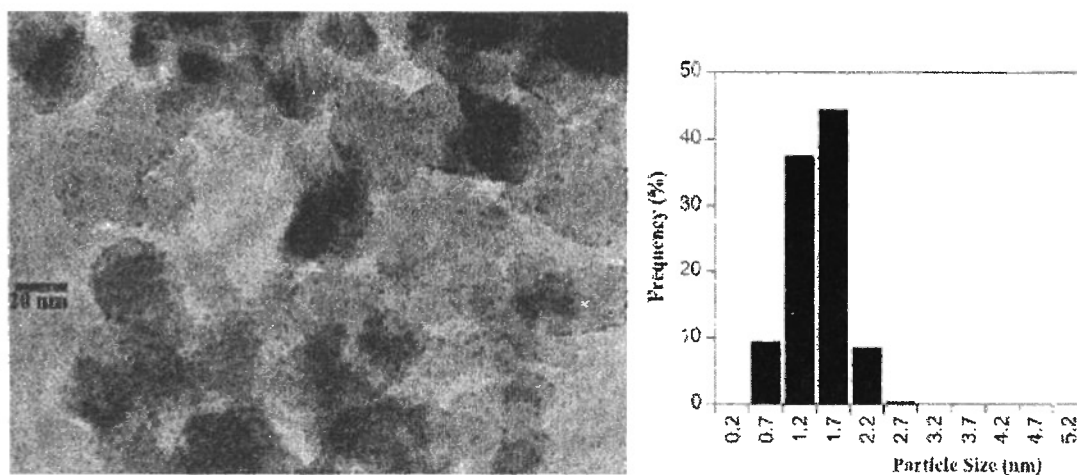
Как уже отмечалось выше, ключевым фактором этого приготовления является предотвращение осаждения далеко от поверхности носителя. В этом плане метод гомогенного осаждения – нанесения с использованием мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в качестве осаждающего агента, позволяет избегать локального увеличения в pH и осаждения гидроксида металла в растворе. Мочевина добавляется к носителю вместе с раствором исходной соли. При медленном нагревании раствора происходит постепенное выделение OH^- – ионов по всему объему раствора за счет гидролиза мочевины по реакции



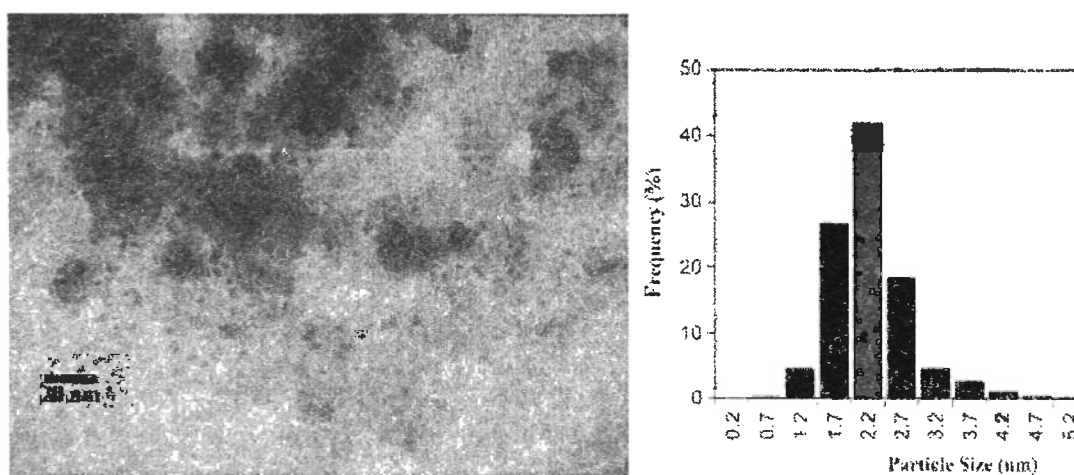
а образование зародышей гидроксидных частиц происходит на поверхности носителя. По мере снижения концентрации осаждаемого компонента и осадителя в порах за счет диффузии осуществляется дополнительный приток реагентов из объема пропиточного раствора.

Такое эффективное действие мочевины хорошо иллюстрируется на примере получения Au/TiO_2 катализатора. Если осаждение проводить NaOH , то для получения очень дисперсных частиц с размером 2 – 3 нм можно нанести только 3 мас.% Au, при номинальном содержании его в растворе 13 мас.%. Попытки нанести большее количество золота приводят к образованию значительно более крупных частиц или выпадению осадка в объеме раствора. Нанесение с мочевиной позволяет получать такие же высокодисперсные частицы при значительно большем содержании Au (до 8 мас.%), при этом удается достигнуть практически 100 %-ного извлечения золота без выпадения его в объеме раствора. Полученные таким методом частицы золота, как видно из рисунка 84, не только обладают высокой исходной дисперсностью, но достаточно устойчивы к спеканию при повышении температуры восстановления до 500 °С.

В целом, завершая рассмотрение метода DP, можно заключить, что помимо перечисленных выше преимуществ, метод, основанный на использовании в качестве осадителя мочевины, наиболее подходит для приготовления высокодисперсных нанесенных катализаторов с содержанием активного компонента 10 – 20 мас. %.



(A)



(B)

Рисунок 84. ЭМ снимки и гистограммы частиц Au в 8%Au/TiO₂ катализаторе, приготовленном DP-методом с использованием мочевины. Температура восстановления в H₂: 120 °C (A); 500 °C (B)

10.8.2. Одностадийный золь – гель метод

В последние годы интерес исследователей, работающих в области золь – гель химии, проявляется в достаточно нетривиальной для этого метода сфере, а именно, к синтезу нанесенных металлических катализаторов, таких как Pt/SiO₂, Pd/SiO₂, Ru/SiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃, Pt/TiO₂ и др. По сравнению с традиционными путями приготовления таких катализаторов, часто использующими две обязательные процедуры: предварительный синтез носителя и последующее нанесение активного металла на этот носитель различными методами, золь-гель химия позволяет осуществлять процесс синтеза носителя и нанесение предшественника металла в одну стадию. При этом ряд исследователей подчеркивают, что синтез таких катализаторов по золь – гель маршрутам позволяет получать высокую дисперсию металлов на гелях точно управляемой текстуры.

При использовании золь – гель метода для приготовления нанесенных металлов можно выделить два четко различающихся подхода.

- Первый основан на сочетании золь – гель метода синтеза носителя с органическим алкоксидом, такими как ТЭОС для SiO_2 или ТБОА для Al_2O_3 , с одновременным введением предшественников в виде традиционно используемых в методах нанесения неорганических солей: H_2PtCl_6 , PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, RuCl_3 и т.д.

- Второй подход стал развиваться в последние десять лет, и он основан на закреплении металлического предшественника на самых ранних этапах формирования системы, а именно на стадии предшествующей гидролизу используемого алкоксида.

Коротко рассмотрим основные идеи приготовления металлических катализаторов в рамках этих двух подходов. Технологические особенности первого подхода можно оценить при анализе схем трех различных методов синтеза Pt/SiO_2 катализатора.

- В первом методе алкоксид (ТЭОС), растворитель – спирт, вода и исходное соединение металла смешиваются для получения реакционной смеси, в которой происходит формирование геля.

- Во втором методе ТЭОС добавляется прикапыванием к водному раствору исходного соединения металла.

- Третий метод заключается в добавлении водного раствора соединения металла к свежеформированному гелю.

Текстурные характеристики получаемого ксерогеля, как и в случае однокомпонентных систем зависят от параметров золь – гель метода (pH , m , t , τ), а дисперсность получаемого металла сильно зависит от природы используемого металлического предшественника. Так, экспериментально было показано, что при использовании в качестве предшественника H_2PtCl_6 (pH 1,4) и соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{ТЭОС} = 6$ при одинаковом содержании металла дисперсность платины в восстановленном при $400\text{ }^\circ\text{C}$ катализаторе составляла всего 18%, при этом образовывался микропористый силикагель (радиус пор $r < 2$ нм) с высокой поверхностью ($653\text{ м}^2/\text{г}$), но низкой пористостью ($0,28\text{ см}^3/\text{г}$). При той же величине $m=6$ дисперсность платины достигала 80% при использовании в качестве предшественника $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (pH 4). При этом результирующая поверхность носителя была ниже ($480\text{ м}^2/\text{г}$), а пористость чуть выше ($r = 4$ нм). Образец, полученный с использованием $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ имел высокую поверхность ($632\text{ м}^2/\text{г}$) и среднюю величину дисперсности металла (48%). Полученные данные по дисперсности хорошо со-

гласуются с известной из традиционных методов нанесения различной способностью данных соединений адсорбироваться на поверхности силикагеля.

Пока достаточно трудно оценить преимущества описанного выше подхода к синтезу нанесенных металлических катализаторов по сравнению с существующими традиционными методами пропитки и сорбции. Отметим, что одно из возможных преимуществ такого метода четко проявляется при синтезе металлических систем, нанесенных на высокодисперсные ксерогели и аэрогели, приготовленные по золь – гель методу. Обычные методы нанесения из водных растворов здесь менее пригодны, т.к. в присутствии жидкой среды пропиточного раствора происходит резкое уплотнение структуры аэрогеля или ксерогеля, сопровождающееся снижением не только объема пор, но и удельной поверхности. Для Pt/Al₂O₃ катализаторов, приготовленных по одностадийному золь – гель методу некоторые исследователи выделяют так же следующие преимущества: возможность получения носителя после всех термических обработок с очень высокой удельной поверхностью (до 450 м²/г), высокая дисперсность нанесенной платины, высокая устойчивость к дезактивации кокосовыми отложениями.

10.8.3. Метод совместного гелеобразования

Теперь остановимся на другом, новом подходе синтеза нанесенных металлических катализаторов с использованием золь – гель метода, который часто называют методом «cogelation» или совместного гелеобразования. В этом подходе используется модифицированный алкоксид типа (RO)₃Si-X-A, в котором функциональная органическая группа А, способна формировать хелатный комплекс с катионом металла подобно палладию, платине, никелю, серебру, меди, и т.д. Связывание этого комплекса с группой (RO)₃Si осуществляется через инертную, устойчивую к гидролизу разделительную группировку X. Совместная конденсация таких молекул с гелеобразующим компонентом Si(OC₂H₅)₄ приводит к формированию материала, в котором металл закреплен в матрице SiO₂ (рисунок 85).

Суть метода синтеза таких катализаторов состоит в том, что одно из возможных металлоорганических соединений предшественника, такое как ацетиацетонат палладия (Pd[C₃COCH = C(O-)CH₃]₂), ацетат серебра (I) (Ag[CH₃CO(O-)]), или ацетат меди (Cu[CH₃CO(O-)]), смешивается в спиртовом растворе в определенном мольном отношении с модифицированным соединением гелеобразующего алкоксида NH₂-CH₂-CH₂-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃ (EDAS).

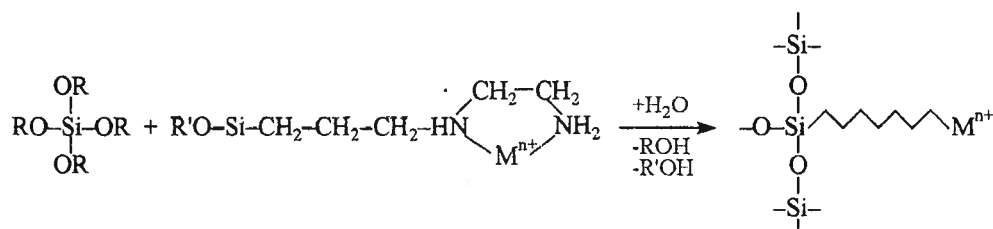


Рисунок 85. Схема закрепления соединения металлического предшественника на SiO₂ матрице (Mⁿ⁺ – Pd²⁺, Ag⁺ или Cu²⁺).

Получаемую жидкую вязкую массу перемешивают при комнатной температуре до образования комплексного раствора определенного цвета. Затем к данной смеси добавляется стандартный алкоксид, например ТЕОС, и после этого прибавляется водно-спиртовый раствор аммиака. Аммиак используется для поддержания определенного уровня pH смеси. Смесь тщательно перемешивают, сосуд герметизируют и нагревают до 70 °С, выдерживая при этой температуре 3 дня для осуществления процесса гелеобразования и старения геля. После этого гель сушат под вакуумом, прокаливают и восстанавливают при температурах 350-400 °С. Металлический комплекс, связанный с EDAS, действует как нуклеирующий агент в формировании частиц кремнезема. Комплексом адсорбционных и каталитических методов установлено, что конечный катализатор состоит в основном из полностью доступных высокодисперсных частиц металла (для частиц Pd диаметр около 3 нм), расположенных внутри первичных частиц кремнезема. Такая доступность обусловлена микропористостью этих частиц, со средним размером пор около 0,8 нм. Сами первичные частицы силикагеля формируют агрегаты более крупных размеров. Часть более грубодисперсных металла, особенно это характерно для Ag и в меньшей степени для Pd и Cu, может находиться на внешней поверхности этих агрегатов. Модель описанной структуры представлена на рисунке 86.

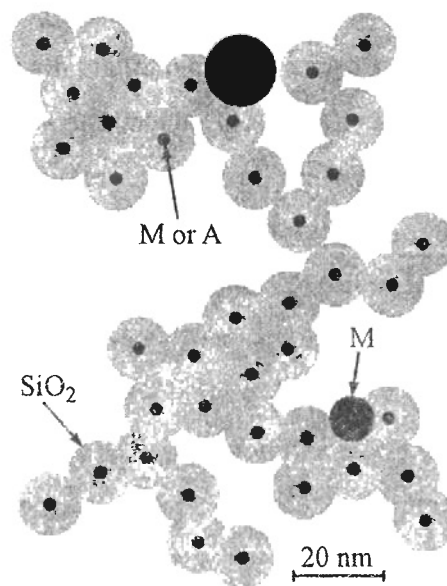


Рисунок 86. Структурная модель нанесенного металлического катализатора, полученного методом совместного гелеобразования (M – металл: Pd, Ag, Cu; A – Pd-Ag сплав).

Характерной чертой нанесенных систем, полученных методом совместного гелеобразования, является высокая устойчивость микродисперсных металлических частиц к

спеканию, поскольку их перегруппировка и миграция по поверхности сильно затруднена из-за того, что они находятся как бы в ловушках микропористых частиц силикагеля. Однако данные преимущества вряд ли перекроют те несомненные недостатки метода, связанные с использованием достаточно редких и дорогостоящих металлоорганических соединений.

10.9. Термическая обработка нанесенных катализаторов

Следующей стадией после нанесения активного компонента является стадия сушки, целью которой является удаление растворителя из пор носителя. Если наносимое вещество достаточно прочно связано с поверхностью носителя, то существенных изменений в состоянии адсорбированного или закрепленного вещества не происходит. Для пропиточных катализаторов ситуация более сложная – именно на этой стадии при достижении концентрации насыщения за счет уменьшения количества растворителя происходит процесс осаждения (для легко кристаллизующихся солей осложненное процессом кристаллизации) наносимого вещества в порах носителя. Фактически, реальное нанесение предшественника активного компонента на поверхность носителя для пропиточных катализаторов происходит на стадии сушки. Поскольку детальные механизмы перераспределения жидкости в порах носителя и растворенного компонента рассматриваются в лекционном курсе «Адсорбция и текстура катализаторов», мы не будем здесь останавливаться на этом вопросе. Отметим только те факторы, управление которыми позволяет в той или иной степени регулировать распределение и дисперсность наносимого вещества в процессе сушки.

В целом доля грубодисперсного осадка, вынесенного на внешнюю поверхность или макропоры носителя, определяется:

- количеством наносимой соли;
- растворимостью соли в условиях сушки;
- вязкостью пропиточного раствора;
- поверхностным натяжением на границе пропиточный раствор – носитель;
- текстурными характеристиками носителя.

От этих параметров существенно зависит и выбираемый режим сушки. Обычно для снижения неравномерности распределения активного компонента рекомендуется сушку проводить в быстром режиме с принудительным отводом паров растворителя. Однако повышение вязкости пропиточного раствора простой заменой одной соли на

другую, например, нитратов на ацетаты или введение специальных добавок, таких как этилцеллюлоза, может существенно снизить неравномерность распределения в процессе сушки.

Нанесенные катализаторы в зависимости от природы активного компонента после завершения процесса сушки можно условно разделить на три неравнозначные группы:

1. *Каталитические системы на основе нанесенных неорганических солей.*

Эти системы не подвергаются дальнейшей термической обработке, и режим их эксплуатации определяется термической устойчивостью солей. Важной особенностью этих систем является способность некоторых солей самодиспергироваться, «растекаться» в твердом состоянии по поверхности носителя.

2. *Каталитические системы на основе закрепленных металлокомплексов (в особенности металлоорганических комплексов).*

Эти системы пытаются использовать с целью сочетания положительных свойств гомогенного и гетерогенного катализа. Несомненно, что и в данном случае нанесенные системы не подвергаются термическим воздействиям, приводящим к необратимым разрушениям структуры закрепленных комплексов.

3. *Каталитические системы на основе нанесенных оксидов и металлов.*

Основным этапом получения этих систем является термическая обработка, приводящая к разложению нанесенных или закрепленных соединений.

Катализаторы последней группы наиболее многочисленны и далее будут рассмотрены основные закономерности их формирования в процессе термических обработок. Процесс термообработки в окислительной или восстановительных средах с целью перевода нанесенного соединения в активную форму часто называют *термической активацией*. Здесь уместно отметить, что многие закономерности, рассмотренные в разделе 8 и посвященные процессам термического разложения объемных фаз, не в полном объеме справедливы для нанесенных систем. Два важных обстоятельства влияют на протекание процессов в нанесенных системах:

- влияние размера частиц;
- влияние носителя.

Размерный фактор проявляется по той причине, что в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона может понижаться температура фазового превращения с уменьшением размера частиц. В первую очередь это будет проявляться для частиц, отложившихся в очень узких порах носителя. Но наиболее важную роль играет природа и сила взаимо-

действия в системе: нанесенное соединение – носитель на различных этапах приготовления.

В целом на процесс формирования активного компонента влияют следующие факторы:

1. Среда и температура термообработки катализатора;
2. Природа носителя и природа исходных, промежуточных и конечных продуктов превращения нанесенного соединения.

10.9.1. Нанесенные оксидные катализаторы

Термообработку – активацию нанесенных оксидных катализаторов проводят, как правило, в окислительной среде, реже в токе инертного газа или вакуума.

При прокаливании в окислительной среде протекают следующие процессы:

- Разложение предшественников и образование зародышей новой фазы оксидных частиц.
- Рост зародышей образовавшейся оксидной фазы.
- Параллельный процесс взаимодействия между носителем и промежуточными или конечными формами оксидных частиц активного компонента – определяется химической природой носителя и нанесенного оксида, а так же дисперсностью нанесенных оксидных частиц.
- Спекание нанесенных частиц оксида или более глубокое химическое взаимодействие при высоких температурах прокаливания.

Можно выделить несколько различных состояний нанесенных компонентов, определяемых силой взаимодействия с носителем, содержанием нанесенного оксида и способом приготовления:

1. Частицы нанесенной дисперсной оксидной фазы и носителя полностью разделены. Это указывает на слабое взаимодействие между компонентами. В этом случае формируются кристаллические частицы нанесенного оксида. Данное состояние реализуется:

- когда носитель и нанесенный оксид по своим кристаллохимическим характеристикам не способны образовывать твердых растворов или химических соединений и катализатор прокален при достаточно высоких температурах,
- когда катализатор получен методом пропитки и нанесенный предшественник находится в грубодисперсной форме,

- когда содержание нанесенного оксида превышает монослойное покрытие.

2. *Формирование изолированных поверхностных катионов, кластеров, монослойного или бислойного (растворение в приповерхностном слое носителя) покрытия нанесенного оксида.*

Эта ситуация достаточно часто встречается при приготовлении различных оксидных катализаторов и обусловлена более сильным химическим взаимодействием между носителем и нанесенным оксидом. Образование изолированных, закрепленных поверхностных ионов и кластеров Cu^{2+} или Cr^{3+} было обнаружено на низкотемпературных модификациях Al_2O_3 .

Типичным примером образования монослойного покрытия может служить состояние MoO_3 на поверхности Al_2O_3 , приготовленных закреплением мооядерного комплекса молибдена путем взаимодействия с гидроксильными группами носителей и прокаленных в мягких условиях по приведенной ниже схеме.



Разнообразные модели строения нанесенных частиц оксида ванадия были предложены в литературе для системы $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Для малых покрытий VO_x/TiO_2 на носителе формируются изолированные монооксованадиевые тетраэдрической структуры, сильно взаимодействующие с поверхностью носителя, с одной терминальной связью $\text{V}=\text{O}$ и тремя связями типа $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$.

Вторая модель в качестве структурного компонента использует полимерные дискретные группы типа $(\text{O}=\text{V}-\text{O}-\text{V}=\text{O})_n$. С увеличением покрытия доля полимерных форм по сравнению с мономерными для TiO_2 возрастает.

Для третьей модели в качестве основной структурной единицы используют диоксо-ванадильную группу $\text{O}=\text{V}=\text{O}$. Активные центры с диоксо-ванадильной группой $\text{O}=\text{V}=\text{O}$ не является стабильным и реконструируется в димерную форму, в которой ванадильные группы $\text{V}=\text{O}$ связаны через кислород двумя мостиковыми связями $\text{V}-(\text{O})-\text{V}$.

В целом для системы VO_x/TiO_2 экспериментально было установлено, что структура монослойного покрытия катализатора отличается от кристаллической структуры V_2O_5 .

3. *Образование твердых растворов или новых химических соединений с носителем.*

Это тип наиболее сильного взаимодействия. При этом различают случаи образования твердых растворов с ограниченной растворимостью, как в случае растворения катионов Cr^{3+} в решетке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ так и образование гомогенных растворов CuO , NiO , Co_2O_3 с оксидом алюминия. При высоких содержаниях нанесенного оксида и высоких температурах прокаливания здесь возможно образование фаз шпинельной структуры типа MeAl_2O_4 . В качестве другого примера образования новой фазы можно привести формирование гидроксисиликата никеля в Ni/SiO_2 катализаторе при прокаливании при высоких температурах.

При значительном исходном содержании MoO_3 (например, 20 мас.% MoO_3) на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит образование фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Важным фактором, способствующим образованию твердых растворов или новых соединений, является изоморфность структуры решетки оксида и носителя, а также высокая дисперсность нанесенного оксида, которая закладывается за счет закрепления его предшественника на стадии нанесения. Высокая дисперсность нанесенного оксида облегчает протекание твердофазной реакции взаимодействия с оксидом носителя. Примером такого явления служит частичное растворение высокодисперсного оксида ванадия в анатазе при прокаливании $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ катализатора.

Важно отметить, что образование и твердых растворов, и стехиометрических соединений очень часто играет отрицательную роль при формировании катализатора, так как при этом образующиеся новые объемные соединения, как правило, обладают меньшей каталитической активностью.

В целом для одного и того же нанесенного оксида можно определить его поведение в зависимости от его содержания и природы носителя и, наоборот – для определенного носителя поведение нанесенных различных оксидов. Подтвердим эту мысль на примере оксида молибдена, нанесенного на различные носители. Раздельное формирование компонентов наблюдается в системе $\text{MoO}_3 - \alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$. Образование слабо закрепленного монослойного покрытия возможно на поверхности силикагеля, анатаза – TiO_2 (до 50 % от теоретического). Самопроизвольное «растекание» (или диспергирование) частиц оксида молибдена наблюдается на MgO , TiO_2 и ZrO_2 . При нанесении оксида молибдена на TiO_2 выше 50% от монослоя происходит формирования трехмерной аморфной фазы и эпитаксиальный рост частиц MoO_3 . На поверхности Al_2O_3 , как это уже было показано выше, образуется стабильное, практически полное монослойное покрытие и

самопроизвольное диспергирование частиц оксида молибдена. Все это сопровождается сильным модифицированием свойств MoO_3 .

Разделение нанесенных оксидов на три типа состояний является достаточно условным, т.к. на практике для одного и того же катализатора при определенном содержании нанесенного компонента и в зависимости от условий нанесения могут реализовываться сразу несколько состояний. В этой связи для целенаправленного управления процессом синтеза катализатора очень важно знать роль каждого из состояний в катализаторе и самое главное необходимо четко знать, какое из нанесенных состояний является каталитически активным. Выяснение этого вопроса для многих каталитических систем является достаточно сложной задачей.

10.9.2. Нанесенные металлические катализаторы

При получении нанесенных металлических катализаторов одним из важнейших параметров, от которого зависит дисперсность получаемого металла, является среда и температура предварительной термической обработки катализатора.

Как правильно подходить к выбору условий предварительной термообработки металлических катализаторов?

В каких случаях целесообразно прямое восстановление нанесенного предшественника сразу же после сушки образца, а в каких – следует сначала провести разложение нанесенного предшественника до оксидного состояния, а затем проводить восстановление?

На эти вопросы нельзя дать однозначного ответа, поскольку все зависит от физико-химических свойств исходной системы. Под физико-химическими свойствами системы, от которых будет зависеть выбор среды предварительной термообработки, подразумеваются:

- природа исходного носителя,
- природа наносимого вещества и характер его взаимодействия на стадии нанесения с носителем – пропиточный это катализатор или адсорбционный,
- характер превращения и природа образующихся при прокаливании в окислительной среде поверхностных и объемных оксидных соединений нанесенного металла,
- наличие или отсутствие взаимодействия нанесенных оксидных соединений с поверхностью и объемом носителя,

- способность различных исходных, промежуточных и оксидных соединений нанесенного металла к восстановлению.

Как видно, число параметров, часто взаимосвязанных, достаточно велико, и по этой причине для каждой конкретной нанесенной системы необходимо проводить целый комплекс исследований, на основании которых и проводится окончательный выбор оптимальных режимов термоактивации. Все исследования должны сводиться к поиску соединения предшественника, восстановление которого позволит получить наибольшую дисперсность нанесенного металла. В настоящее время достаточно надежно установлено, что наилучшими предшественниками для синтеза высокодисперсных металлических катализаторов на основе Pt, Pd, Ni, Au т.п. являются металлоорганические комплексы, закрепленные на поверхности носителя за счет химического взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами носителя. Восстановление таких катализаторов газообразным водородом до ультрадисперсного состояния металла, может происходить в некоторых случаях при температурах, близких к комнатным. Однако широкое практическое применение таких каталитических систем достаточно проблематично из-за сложности их синтеза.

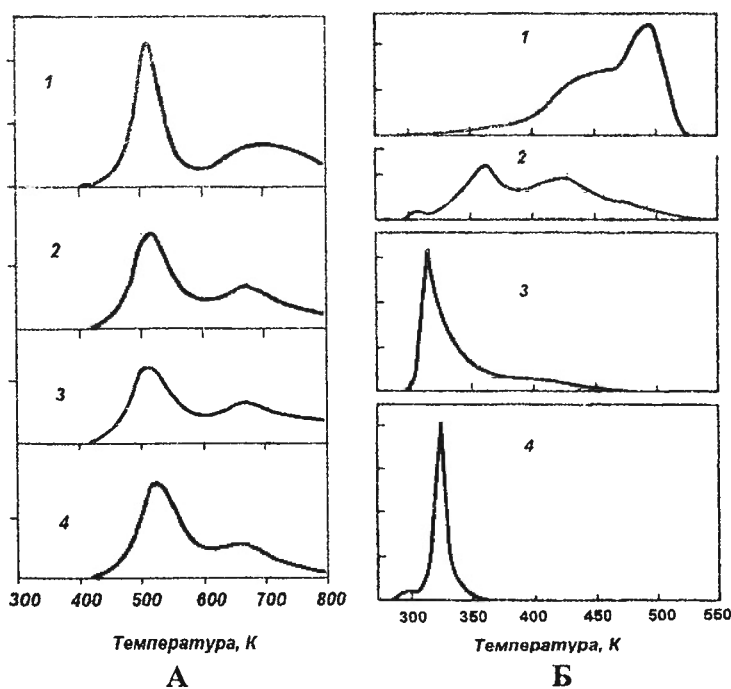


Рисунок 87. Кривые ТГВ образцов Pt/SiO₂ (А) и Pt/Al₂O₃ (Б) катализаторов, приготовленных нанесением H₂PtCl₆ и прокаленных при различных температурах на воздухе:
1 – 100, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 500 °С.

Рассмотрим влияние двух важнейших факторов: природу носителя и наносимого неорганического вещества, на выбор среды термоактивации на примере формирования дисперсного состояния платины, нанесенной на оксид алюминия и SiO₂. Как было показано выше, эти катализаторы уже на стадии нанесения соединений предшественни-

ков платины кардинальным образом ведут себя по-разному. Различается их поведение и при термической обработке. Генезис состояний нанесенных соединений платины на этих носителях достаточно удобно проследить методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) образцов, подвергнутых предварительной термообработке в окислительной среде. Кривые ТПВ для данных систем, приготовленных методом пропитки из растворов H_2PtCl_6 , приведены на рисунках 87 (А и Б).

На кривых ТПВ высушенных при 100 – 200 °С образцов обоих катализаторов присутствуют пики поглощения водорода, что указывает о протекании процесса восстановления. Хотя даже в высушенных образцах характер пиков восстановления различен. Расположение пиков восстановления для SiO_2 практически совпадает с восстановлением объемной кристаллической фазы H_2PtCl_6 . Однако после прокаливании при температурах выше 300 °С на кривых ТПВ наблюдаются только достаточно узкие низкотемпературные пика титрования хемосорбированного кислорода водородом. Это говорит о том, что после 300 °С вся платинохлористоводородная кислота разложилась с образованием металлической платины. Это совпадает с разложением объемной нанесенной H_2PtCl_6 . Однако этот процесс перехода от платинохлористоводородной кислоты в оксид платины и дальше сопровождается образованием очень грубодисперсных частиц платины.

В случае оксида алюминия практически вся платина до температуры 500 °С находится в окисленном состоянии. С помощью различных физических методов было показано, что платина присутствует в прокаленном при данной температуре катализаторе в виде поверхностного оксидно-хлоридного комплекса $[\text{Pt}^{4+}(\text{O})_y\text{Cl}_{6-y}]^{2-}$, химически связанного с поверхностью оксида алюминия. Последующее восстановление этого комплекса способствует образованию дисперсных частиц платины. Данный комплекс устойчив до температур прокаливании не выше 550 °С, при более высоких температурах он постепенно разлагается с образованием грубодисперсных частиц металлической платины. Схемы процессов разложения H_2PtCl_6 , нанесенной на силикагель и оксид алюминия, приведены на рисунке 88.



Рисунок 88. Схема процессов разложения H₂PtCl₆

На рисунках 89 показана зависимость дисперсности платины от температуры прокаливания и температуры восстановления Pt/Al₂O₃ катализатора. Видно, что для данной системы оптимальной является предварительная прокалка на воздухе при 350-525 °С перед стадией восстановления.

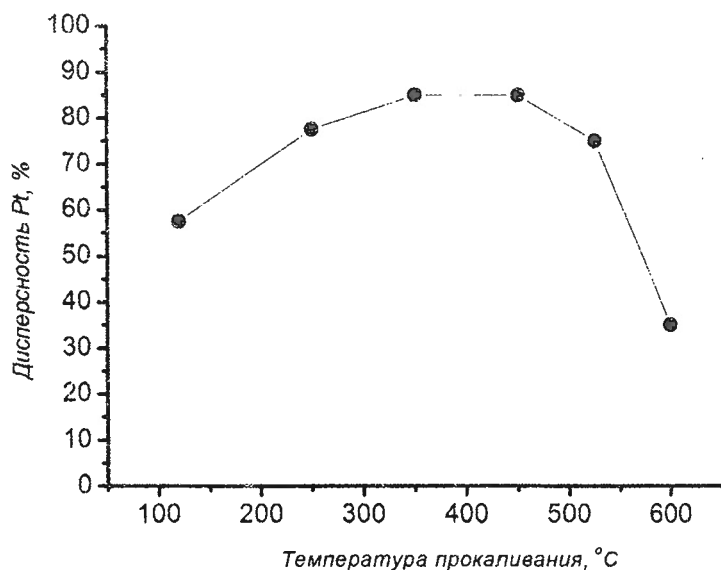


Рисунок 89. Зависимость дисперсности восстановленной платины от температуры предварительного прокаливания Pt/Al₂O₃ катализатора на воздухе. Содержание платины – 0,5 мас.%, время прокаливания – 2 часа, температура восстановления – 400 °С.

Помимо среды предварительной обработки на дисперсность платины, нанесенной на оксид алюминия, влияет температура последующего восстановления и содержание нанесенного металла. На рисунке 90 приведены зависимости обратной величины дисперсности *D*, рассчитанной из хемосорбционных данных по селективной хемосорбции водорода, от поверхностной концентрации платины при различных температурах вос-

становления. Из рисунка видно, что зависимости имеют линейный характер и описываются уравнением

$$\frac{1}{H/Pt} = \frac{1}{(H/Pt)_0} + K_t C_{нов.}$$

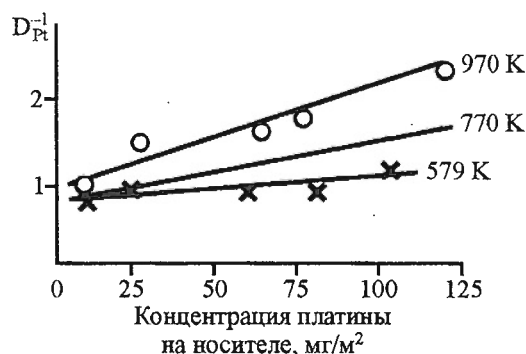
где: $H/Pt = D$ – дисперсность,

$C_{нов.} = C_{вес.}/100S_n$ – поверхностная концентрация платины на носителе,

K_t – константа кристаллизации, характеризующая способность платины к кристаллизации (спеканию) при данной температуре.

Причем можно отметить, что при температуре восстановления 300 °С дисперсность практически не зависит от поверхностной концентрации. При температурах восстановления 500 и 700 °С с ростом поверхностной концентрации платины дисперсность уменьшается. Установленная зависимость дисперсности платины именно от ее поверхностной концентрации, а не брутто содержания в катализаторе, очень важна для рассмотрения роли корочкового распределения в формировании дисперсного состояния нанесенной платины. Очевидно, что при одинаковом содержании платины при равномерном распределении ее по зерну носителя будет достигаться большая дисперсность, чем при корочковом распределении.

Рисунок 90. Зависимость дисперсности платины от поверхностной концентрации в Pt/Al_2O_3 катализаторе, полученном сорбцией H_2PtCl_6 .



В целом для получения высокодисперсных Pt/Al_2O_3 катализаторов их предварительную термообработку следует проводить в окислительной среде при температурах прокаливания не выше 500-550 °С, при этом температура восстановления также не должна превышать 500 °С. Подобные режимы термоактивации используются в промышленных условиях при приготовлении алюмоплатиновых катализаторов риформинга.

Серьезные различия в процессах восстановления прокаленных на воздухе катализаторах наблюдаются, если образующийся на стадии прокаливания оксид химически взаимодействует с носителем с образованием твердых растворов или химических соединений. На рисунке 91 приведены зависимости степени восстановления при температуре восстановления 400 °С от времени восстановления оксидных форм никеля до металли-

ческого никеля в $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ni/SiO_2 катализаторах, приготовленных пропиткой носителей водным раствором нитрата никеля и прокаленных на воздухе при различных температурах. При прокаливании при достаточно низкой температуре 532°C оксид никеля на силикагеле практически полностью восстанавливается до металла. Однако глубина восстановления никеля на оксиде алюминия не превышает 60%. Связано это с неоднократно отмеченным явлением растворения NiO в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При повышении температуры прокаливании до 732°C степень восстановления на оксиде алюминия падает практически до нуля из-за образования фазы шпинели. Резкое снижение степени восстановления наблюдается при данной температуре прокаливании и на силикагеле за счет образования силиката никеля.

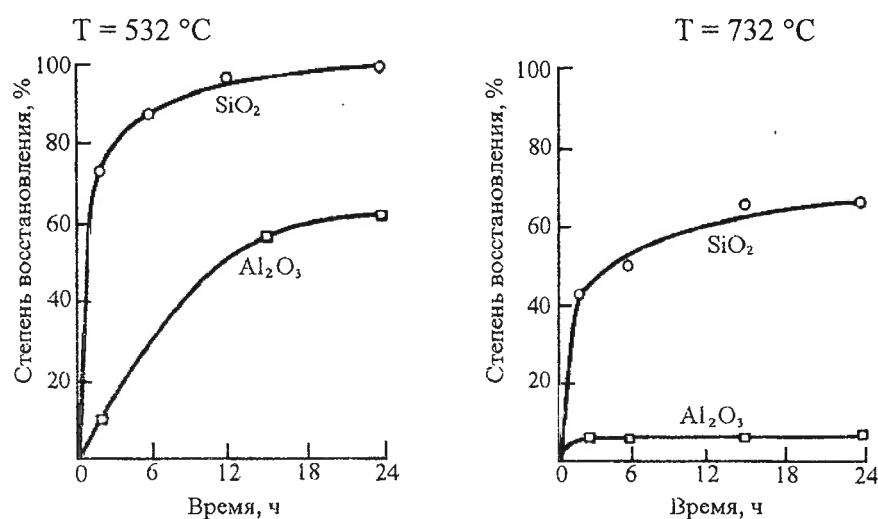


Рисунок 91. Влияние природы носителя и температуры прокаливания катализаторов на воздухе на степень восстановления никеля до металла.

В заключение данного раздела можно выделить следующие основные факторы, определяющие дисперсное состояние нанесенного металла в катализаторе:

1. Характер взаимодействия предшественника с поверхностью носителя (*пропитка, сорбция, закрепление*) и условия нанесения.
2. Поверхностная концентрация нанесенного металла.
3. Характер распределения компонента по грануле носителя.
4. Текстульные характеристики носителя.
5. Режим сушки.
6. Среда предварительной термообработки.
7. Условия термообработки.
8. Характер взаимодействия наносимого компонента с носителем, определяемый химической природой металла и носителя.

9. Химический состав восстанавливаемого соединения.
10. Параметры, определяющие спекание нанесенного металла

10.10. Подготовка многокомпонентных катализаторов методами нанесения

Возможности повышения удельной активности и селективности однокомпонентных катализаторов в общем случае являются ограниченными. Существенный прогресс в области усовершенствования нанесенных каталитических систем был достигнут при их модифицировании различными добавками. В настоящее время большинство промышленных катализаторов, как правило, являются многокомпонентными. Ниже приведены нанесенные каталитические системы, получившие широкое практическое применение:

- Pt (Rh, Ru)/сотовый носитель – катализаторы очистки выхлопных газов
- (Pt+M)/Al₂O₃; M=Re, Ir, Sn – катализаторы риформинга и дегидрирования
- (Co-Mo)S/Al₂O₃, (Ni-W)S/SiO₂ – сульфидные катализаторы гидрообессеривания
- (Co-ThO₂-MgO-SiO₂) – катализаторы синтеза Фишера-Тропша
- {(0.1-1%)Pd; (3-5%) V₂O₄ (добавки CuO, Ir, Ru, Pt)}/ Al₂O₃ – катализаторы газо-фазное окисление этилена в ацетальдегид
- (Cu-Cr-O)/ Al₂O₃ (+MgO) – катализаторы полного окисления в сжигании топлив

10.10.1. Модели активных компонентов

В перечисленном выше ряду особое место занимают каталитические системы на основе нанесенных металлов VIII группы с добавками различных элементов, Они широко используются в процессе риформинга, дегидроциклизации, изомеризации, дегидрирования парафинов, в качестве каталитических дожигателей выбросов автомобильного топлива. Из всех описанных в литературе систем наибольшее практическое применение нашли Pt-Re, Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Ir, Pt-Sn и некоторые другие системы. В последние годы к числу ставших уже традиционными областями применения Pt-Sn катализаторов следует отнести новые направления исследования их каталитических свойств в реакциях каталитической активации CO₂, селективного гидрирования альдегидов в спирты, восстановления NO углеводородами, в топливных элементах.

За исключением, наверное, только Pt-Ir катализатора, разработанного на основании знаний относительно реакций превращения углеводородов, протекающих на индивидуальном металлах, большинство удачных комбинаций было найдено эмпирически. Это отчасти относится к Pt-Re/Al₂O₃ системе, внедрение которой в процесс риформинга

можно назвать своеобразной микрореволюцией в этой области, но в значительной степени справедливо для Pt-Sn и других подобных композиций, в которых в качестве модифицирующей добавки выступают элементы, не обладающие собственной активностью в целевой реакции. Более того, еще задолго до появления первых публикаций на эту тему вообще считалось, что олово и свинец являются каталитическими ядами для платины. Однако впоследствии было показано, что в присутствии этих и других добавок могут существенно улучшаться свойства нанесенного платинового катализатора. Поскольку основной задачей научных основ приготовления катализаторов является разработка подходов целенаправленного синтеза активного компонента с заданными химическим, фазовым составом и дисперсностью, то представляется целесообразным остановиться на кратком обзоре накопленных к настоящему времени в литературе данных о роли добавок и природе активных компонентов в нанесенных биеlementных катализаторах.

Роль добавок в нанесенных биеlementных катализаторах, как правило, многофункциональна. Основные свойства, изменяемые в присутствии добавок приведены в таблице 17. Она может сводиться как к модифицированию свойств активного компонента, так и к модифицированию носителя. При этом может изменяться удельная активность и селективность активного металла, повышаться как начальная дисперсность платины, так и устойчивость ее к спеканию (термостабильность). Существенную роль играют добавки в повышении устойчивости к дезактивации коксовыми отложениями.

Таблица 17. Свойства катализаторов, изменяемые в присутствии модифицирующих добавок.

| Свойства катализаторов, изменяемые в присутствии модифицирующих добавок | Модифицируемый компонент катализатора |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ● Изменяется удельная активность нанесенного металла ● Изменяется избирательность катализатора ● Повышается дисперсность и термическая стабильность нанесенного металла | Модифицирование свойств активного металла |
| <ul style="list-style-type: none"> ● Повышается термостабильность фазового состава и текстуры носителя ● Изменяются кислотно-основные свойства поверхности носителя | Модифицирование свойств носителя |
| <ul style="list-style-type: none"> ● Повышается устойчивость катализатора к отравляющему действию реакционной среды (к дезактивации коксовыми отложениями) | Комбинированное действие |

Все добавки, рекомендуемые для приготовления биеlementных катализаторов условно можно разделить на две группы:

1. Элементы, соединения которых сравнительно легко восстанавливаются до металлов;
2. Оксиды различных металлов, которые в процессе приготовления не восстанавливаются до металла. При этом оксид может оставаться в катализаторе в виде свободной фазы или может взаимодействовать с носителем и образует с ним различные поверхностные соединения.

Различия в способности добавок к восстановлению могут в свою очередь приводить к образованию различных активных компонентов на поверхности восстановленных биеlementных катализаторов. Все описанные в литературе активные компоненты можно представить в виде пяти моделей, схематично изображенных на рисунке 92.

Модели I и II являются предельными вариантами, когда добавка находится либо в виде фазы оксида, либо в виде частиц металла, однако химического взаимодействия между компонентами не происходит. В этом случае добавки выполняют функцию структурных промоторов, повышающих термическую стабильность дисперсной платины за счет ограничения подвижности частиц по поверхности носителя. В некоторых случаях они могут модифицировать носитель. Так, добавки щелочных металлов понижают закоксованность алюмоплатиновых катализаторов за счет подавления кислотных центров носителя, а добавки щелочноземельных (Mg) и редкоземельных элементов (La, Ce) повышают механическую прочность и термическую стабильность Al_2O_3 .

Модель II может реализовываться в тех случаях, когда:

1. исходные металлы не образуют в объемном состоянии между собой бинарных фаз сплавов;
2. на стадии приготовления наносимые предшественники прочно сорбируются на поверхности носителя на различных поверхностных центрах и последующее взаимодействие между ними не происходит;
3. нанесенные металлы специальным образом разделяют по поверхности катализатора, исходя из их различной роли в каталитическом процессе.

Последний вариант представляет наибольшее практическое значение при получении Pt-Rh катализаторов очистки газовых выбросов автомобильных двигателей, когда приходится одновременно нейтрализовать выбросы монооксида углерода и оксидов азота. Одна из реакций лучше протекает на Pt, а другая – на Rh. При наличии взаимо-

действия между металлами активность в обеих реакциях снижается.

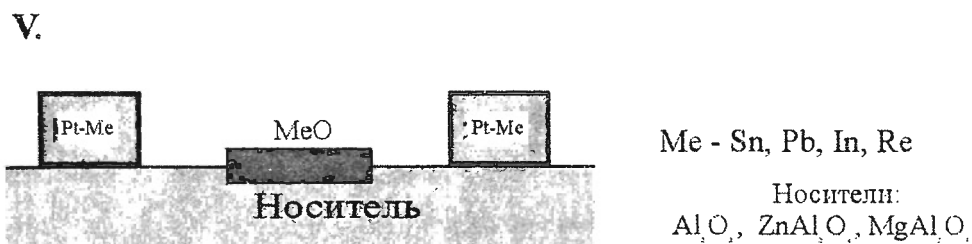
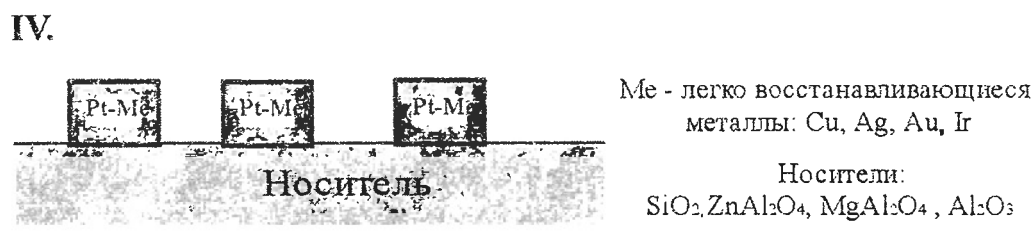
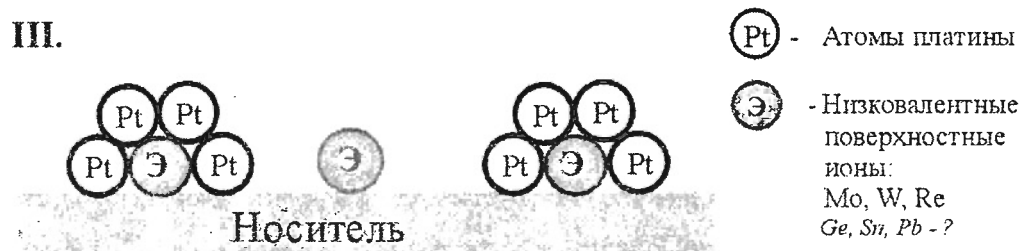
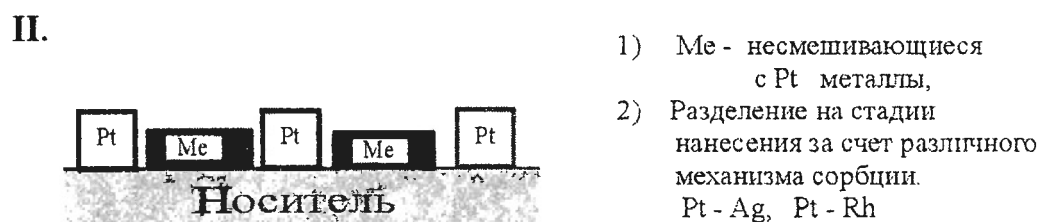
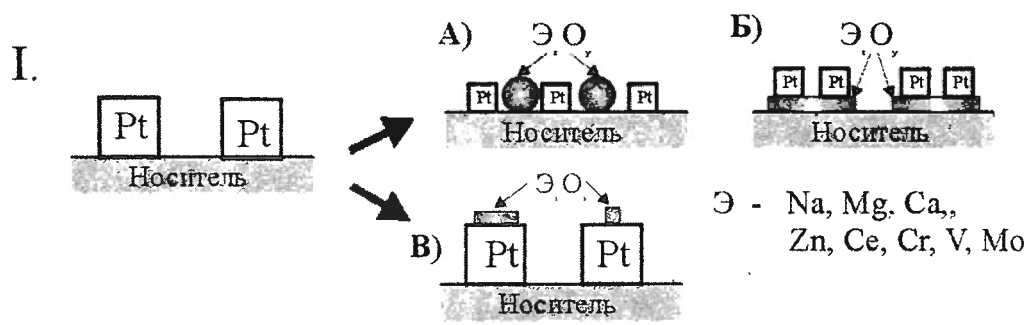


Рисунок 92. Модели активных компонентов в нанесенных биметаллических катализаторах ¹.

Более интересной является ситуация, когда происходит химическое взаимодействие между активным металлом и добавкой, приводящее к изменению не только дисперсно-

¹ Пахомов Н.А., Буянов Р.А. // Журнал прикладной химии. 1997. Т.70, Вып.7. С.1133.

сти, но удельной активности и селективности катализатора. В этом случае активный компонент может быть представлен в виде двух альтернативных моделей III и IV:

- Модель III. Образование кластеров активного металла, стабилизированных взаимодействием с низковалентными ионами модифицирующего элемента, связанными с поверхностью носителя;
- Модель IV. Образование сплавных частиц активного металла и модифицирующего элемента. В случае предельной дисперсности на поверхности носителя образуются частицы, названные Синфельтом «биметаллическими кластерами».

Модель IV может реализоваться только для легковосстанавливающихся элементов, когда их соединения полностью восстанавливаются до нуль-валентного состояния. На практике часто реализуется смешанный вариант, когда часть добавки образует сплавные частицы с платиной, а другая часть восстанавливается до поверхностных низковалентных ионов (модель V). Некоторые реальные промышленные катализаторы, такие как Pt-Sn/Al₂O₃ катализаторы дегидрирования низших парафинов, как правило, содержат и добавки щелочных элементов. В этом случае можно предположить некий комбинированный вариант активных компонентов, включающий модель V и элементы модели I-A или I-B.

Естественно ожидать, что механизм изменения свойств нанесенной платины в рамках альтернативных моделей не может быть одинаковым. Не вдаваясь в рассмотрение экспериментальных доказательств той или модели, можно согласиться с существующей в литературе точкой зрения, что как в случае образования сплавов, так и в случае закрепления высокодисперсной платины на низковалентных поверхностных ионах, может происходить изменение как удельной активности и селективности, так и термической стабильности нанесенных металлических частиц. Изменение каталитических свойств массивных и нанесенных сплавов объясняют влиянием двух факторов: геометрического (эффект ансамблей) и электронного (эффект лигандов).

Здесь необходимо отметить, что под термином сплавы подразумевается образование как твердых растворов, так и интерметаллических соединений. Причем активность в некоторых реакциях существенным образом может зависеть как от состава, так и структуры сплавом. В качестве примера на рисунке 93 приведены значения удельной активности различных нанесенных сплавов платины в реакции дегидрирования изопентана в среде водяного пара. Видно, что наибольшей активностью обладают сплавы

г.ц.к. структуры – твердые растворы Pt-Sn. При образовании сплавов Pt₃Sn и Pt₃Zn активность снижается (структура Cu₃Au), а для сплавов PtSn (структура NiAs) и PtZn практически падает до нуля.

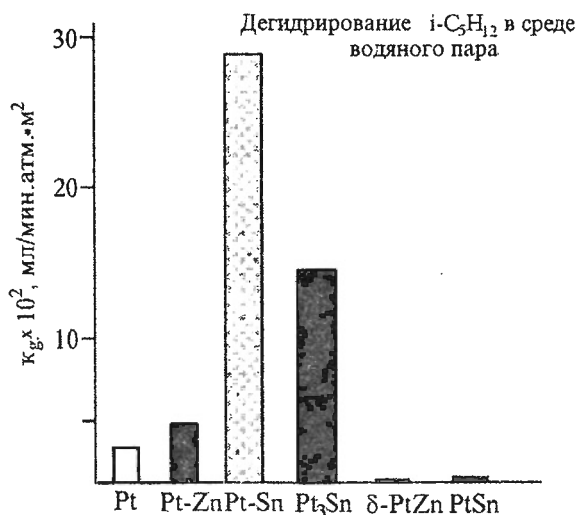
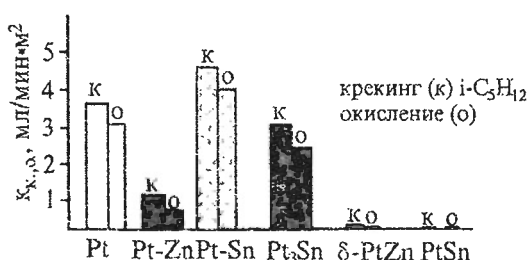


Рисунок 93. Значения удельных констант скорости реакций дегидрирования, крекинга и окисления при превращении изопентана в среде водяного пара на нанесенных на ZnAl₂O₄ сплавах Pt с Sn и Zn. (Pt-Sn – твердый раствор олова в платине г.ц.к. структуры с содержанием олова до 8 ат.%).



10.10.2. Способы приготовления нанесенных биеlementных катализаторов

Тот факт, что добавки существенно различаются по своим физико-химическим свойствам и могут образовывать с платиной активные компоненты, различающиеся по своему строению, делает достаточно проблематичным создание общей теории приготовления катализаторов данного класса. Напомним, что под научными основами приготовления катализаторов мы понимаем установление общих закономерностей, действующие на каждом из этапов выбранного одного метода получения отдельных классов однотипных по своей природе промежуточных и синтезируемых из них целевых продуктов. Применительно к биметаллическим платиновым катализатором это означает, что мы должны ограничиться только определенным кругом модифицирующих добавок, с использованием которых можно синтезировать активный компонент одной из перечисленных выше моделей. С другой стороны следует иметь в виду, что на отдельных стадиях приготовления общие закономерности могут быть установлены для более широкого круга добавок. В целом является очевидным, что для реализации любой из трех

моделей III – IV метод приготовления должен обеспечивать взаимодействие между нанесенными компонентами как минимум на заключительной стадии приготовления катализаторов: стадии восстановления. Причем, для модели нанесенных сплавов очень важным является синтез сплавов заданного состава и структуры. Однако реализация такого взаимодействия должна быть подготовлена на предшествующих стадиях приготовления, в первую очередь на стадии нанесения предшественников наносимых компонентов на носитель.

На рисунке 94 приведена схема различных способов приготовления биметаллических систем. Как видно из данной схемы добавления второго модифицирующего компонента существенно усложняет методику приготовления по сравнению с однокомпонентными нанесенными системами. При этом методы приготовления можно четко разделить на две группы: совместное и раздельное нанесение предшественников активного компонента и модифицирующего элемента. Приведем несколько примеров реализации того и другого варианта и рассмотрим, какие возможности и ограничения они имеют.

10.10.3. Совместное нанесение

В этом варианте целесообразно разделить пропиточные растворы на две группы:

1. Растворы, в которых отсутствует взаимодействие между компонентами;
2. Растворы, в которых происходит взаимодействие с образованием различных комплексов.

10.10.3.1. Взаимодействие в растворе отсутствует

В процессе нанесения здесь могут реализоваться ситуация чистой пропитки, смешанного нанесения и сорбция обоих компонентов,

1. Пропитка – наносимые предшественники не взаимодействуют с поверхностью носителя.

Результат:

- осаждение в порах носителя совместно закристаллизованных солей;
- незначительное повышение дисперсности активного компонента по сравнению с монометаллическим катализатором;
- возможно образование активных компонентов в виде сплавных частиц на стадии восстановления.

Данный способ приготовления очень широко использовался в научной литературе для синтеза модельных нанесенных сплавных каталитических систем при изучении причин изменения их каталитических свойств при сплавлении. Однако практическое применение данного способа при приготовлении катализаторов на основе благородных металлов ограничено из-за низкой дисперсности образующихся сплавных частиц.

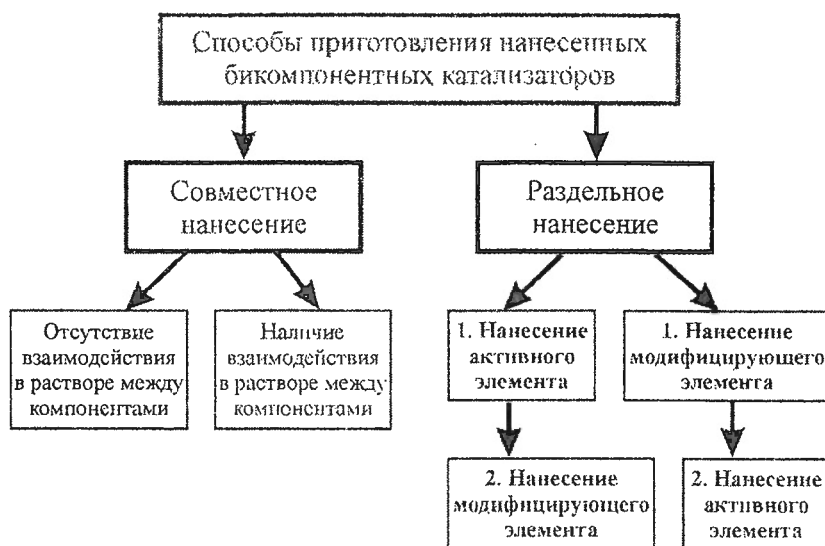


Рисунок 94. Схема способов приготовления нанесенных бикомпонентных катализаторов.

2. Сорбция – пропитка – ионы с противоположным знаком заряда

Результат:

- сорбция одного компонента и осаждение в порах второго в случае их взаимодействия с OH – группами носителя по механизму катионного и анионного обмена;
- сегрегация наносимых компонентов по разным местам поверхности и порам носителя;
- снижение вероятности взаимодействия компонентов.

Характерным примером такой ситуации может служить синтез Pt-Ru катализаторов, нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃.

При приготовлении Pt-Ru/SiO₂ катализатора нанесением из бинарных растворов неорганических соединений H₂PtCl₆ + RuCl₃ отсутствует адсорбция аниона платины и наблюдается сильная адсорбция рутения, так как в пропиточных растворах хлорид рутения может присутствовать в виде положительно заряженных ионов: [Ru(H₂O)₆]³⁺, [RuCl(H₂O)₅]²⁺, [RuCl₂(H₂O)₄]⁺.

При нанесении компонентов из тех же бинарных растворов на оксид алюминия ситуация меняется наоборот: наблюдается сильная адсорбция аниона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и практически не происходит адсорбция ионов рутения.

Данный способ приготовления, несмотря на то, что платины и рутений образуют бинарные сплавы в массивном состоянии, приводит в основном к отдельному формированию нанесенных частиц в различном дисперсном состоянии.

3. Совместная сорбция

а) ионы одинакового заряда



Результат – конкурентная сорбция наносимых компонентов:

- уменьшение количества каждого адсорбируемого компонента;
- сорбция слабосорбирующегося компонента уменьшается в большей степени;
- закрепление предшественников на различных участках поверхности в зависимости от их сорбционной способности.

В качестве примера на рисунке 95 приведены кинетические кривые сорбции наносимых компонентов при приготовлении Pt-Re/ Al_2O_3 катализаторов риформинга. Из рисунка видно, что при совместном нанесении снижается скорость сорбции обоих компонентов, однако снижение скорости сорбции ренийевой кислоты является более значительным. Концентрационные профили распределения металлов по радиальному сечению гранул Pt-Re катализаторов, приготовленных совместной сорбцией (рисунок 96), показывают, что как и в случае монометаллических катализаторов здесь наблюдается корочковое распределение металлов. И только дополнительной введением конкурентов сорбции (уксусной или соляной кислоты) приводит к равномерному распределению металлов по зерну носителя.

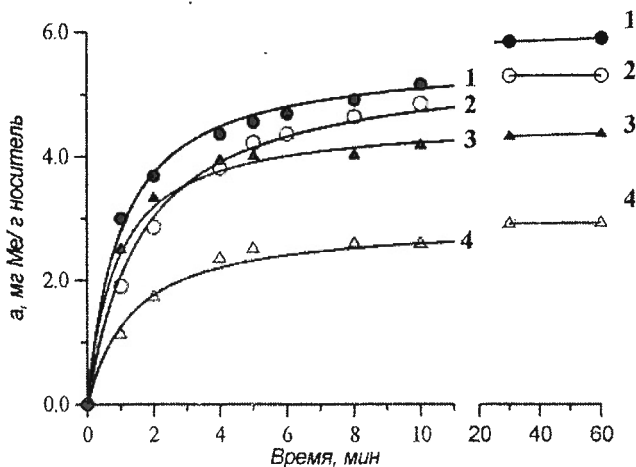


Рисунок 95. Кинетические кривые сорбции H_2PtCl_6 (1,2) и $HReO_4$ (3,4) на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ из однокомпонентных (1,3) и бинарных водных растворов (2,4). Расчетное содержание Pt и Re 0,6 мас.%.

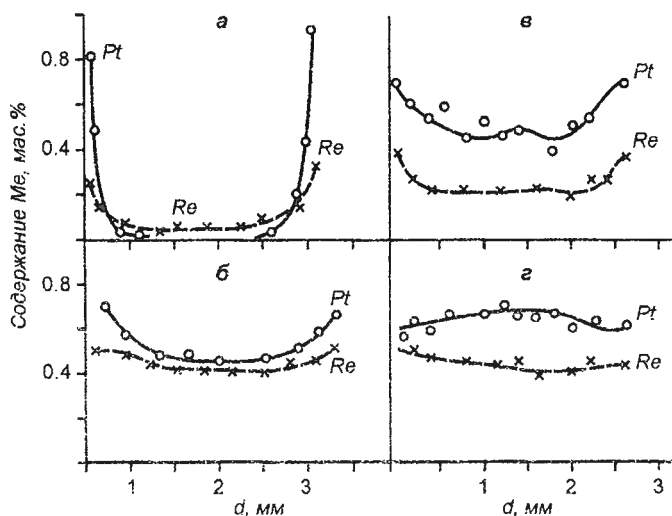


Рисунок 96. Концентрационные профили распределения металлов по радиальному сечению гранул Pt-Re катализаторов, приготовленных совместной сорбцией H_2PtCl_6 и $HReO_4$.

а – без конкурента;
 б – в смеси с 0.3 н. CH_3COOH ;
 в – в смеси с 0.3 н. HCl ;
 г – носитель обработан 0.3 н. HCl .

б) ионы с противоположным знаком

Совместное нанесение аниона $[PtCl_6]^{2-}$ и катионов (Cu^{2+} , In^{3+} , Sn^{4+}) на поверхности $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $\gamma-Al_2O_3$, адсорбирующихся по различным механизмам.

Результат:

- сложное взаимное влияние на кинетику (рисунки 97, 98) и равновесие сорбции (рисунки 99, 100);
- сложный расчет заданного количества наносимых компонентов;
- закрепление предшественников на различных участках поверхности.

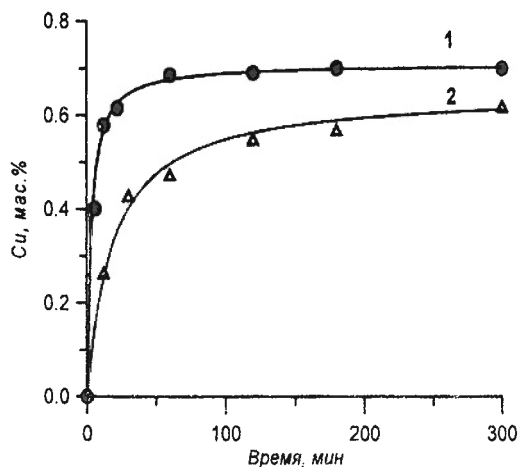


Рисунок 97. Кинетические кривые адсорбции катионов Cu^{2+} из однокомпонентного $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1) и бинарного $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{PtCl}_6$ раствора (2).

Начальные концентрации в растворе (мол/л): $[\text{Cu}^{2+}] = 0,025$; $[\text{PtCl}_6]^{2-} = 0,00625$

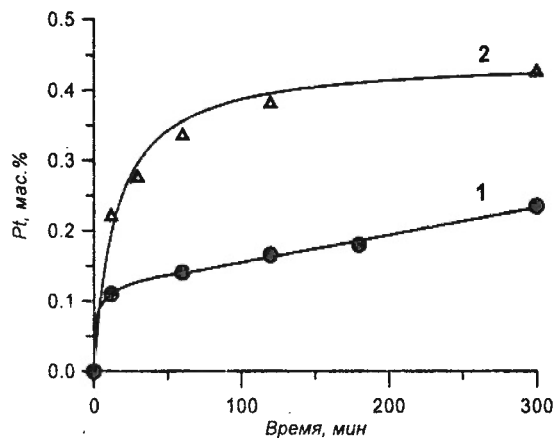


Рисунок 98. Кинетические кривые адсорбции анионов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ из однокомпонентного H_2PtCl_6 (1) и бинарного $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{PtCl}_6$ раствора (2).

Начальные концентрации в растворе (мол/л): $[\text{Cu}^{2+}] = 0,025$; $[\text{PtCl}_6]^{2-} = 0,00525$

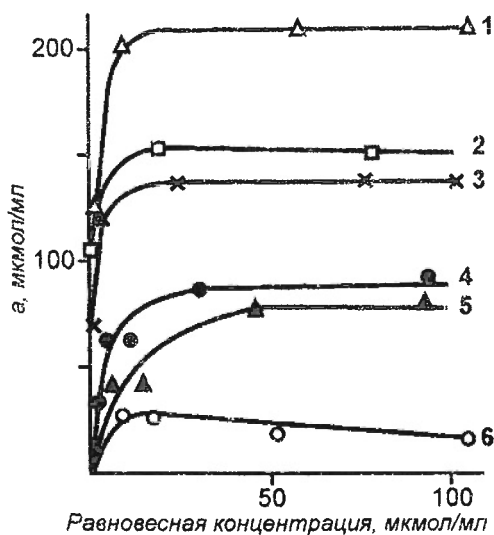


Рисунок 99. Изотермы адсорбции катионов Cu^{2+} на носителе MgAl_2O_4 из бинарных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{PtCl}_6$ при различных начальных концентрациях $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (мкмол/мл): 1 - 0; 2 - 0.4; 3 - 0.78; 4 - 4.36; 5 - 5.6; 6 - 8.5.

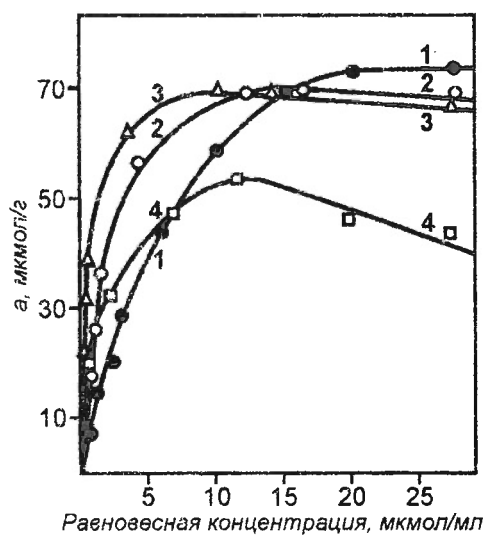


Рисунок 100. Изотермы адсорбции платины на поверхности MgAl_2O_4 носителя из бинарных растворов $\text{H}_2\text{PtCl}_6 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при различных начальных концентрациях меди (мкг/мл): 1 - 0; 2 - 15; 3 - 30; 4 - 70; 5 - 140.

10.10.3.2. Метод Пекини

Большие проблемы возникают при нанесении многокомпонентных систем на непористые носители, такие, например, как кордиеритовые блоки. Здесь можно сначала нанести так называемый активный подслои из оксида алюминия, а затем провести нанесение предшественников методом пропитки или адсорбции. Такой подход часто используется при нанесении благородных металлов на блоки. Подслои активного носите-

ля можно формировать с использованием золь-гель технологии, а так же по методу Пекини – методу сложноэфирных полимерных предшественников. Применение данного метода возможно и для прямого нанесения без использования подслоя сложных оксидных систем на непористую подложку. Данный метод на наш взгляд является ярким примером использования из смежных областей материаловедения метода для синтеза катализаторов. Метод сложноэфирных полимерных предшественников достаточно давно используется при приготовлении керамических порошков и тонких пленок. Сравнительно недавно данный метод начал применяться для синтеза как массивных, так и нанесенных на блочные носители в виде тонких пленочных покрытий каталитических систем на основе Се-Zr-O твердых растворов и перовскитов¹.

В методе Pechini, α -гидрооксикарбоновая кислота, такая как лимонная, используется для комплексообразования предшественников различных катионов за счет образования многоосновной кислоты. В присутствии многоосновного спирта, например этиленгликоля, эти комплексы будут реагировать со спиртом с образованием органических эфиров и воды в качестве продуктов. Схема процесса представлена на рисунке 101. При нагревании этой смеси в растворе происходит полиэтерификация, приводящая к образованию гомогенного раствора, в котором ионы металла равномерно распределяются по всей органической матрице. В дальнейшем раствор нагревают для удаления избытка растворителя, и в качестве промежуточного продукта образуется твердая смола, которая прочно прилипает к поверхности инертных блочных носителей. Из-за высокой вязкости смолы и прочных взаимодействий, связанных с образованием комплексов, ионы металлов «замерзают» в твердой полимерной сетке и остаются гомогенно распределенными в ней. Затем твердую смолу нагревают для удаления органических остатков. Металлические предшественники химически связываются с образованием желаемых стехиометрических соединений в процессе пиролиза.

Отличительной чертой данного метода является возможность проводить однородное смешение многокомпонентных систем на молекулярном уровне и, таким образом, получать сложные многокомпонентные системы с заданной стехиометрией. Важной особенностью этого метода является то, что, варьируя соотношение лимонная кислота/этиленгликоль, можно контролировать размер и морфологию получаемых частиц, а так же толщину наносимой пленки в случае получения тонких пленок.

¹ Isupova L.A., Alikina G.M., Tsybulya S.V., Salanov A.N., Boldyreva N.N., Rusina E.S., Ovsyannikova I.A., Rogov V.V., Bunina R.V., Sadykov V.A.// Catal. Today. 2002. V. 75. No 1-4. P. 305.

Важную роль в процессе приготовления золя играют как порядок смешения реагентов и соотношение вода : лимонная кислота : этиленгликоль, так и природа используемой металлической соли: предпочтительно использование нитратов, которые легко удаляются в процессе прокаливании.

Образующаяся полимерная структура предотвращает процесс сегрегации катионов металлов, особенно в многокомпонентных системах. Преимуществом этого метода приготовления является то, что кристаллическая фаза формируется при низкой температуре, и это приводит к меньшим размерам частиц и их большей реакционной способности. Выгорающая в процессе синтеза органика обеспечивает создание высокой пористости получаемого оксидного материала.

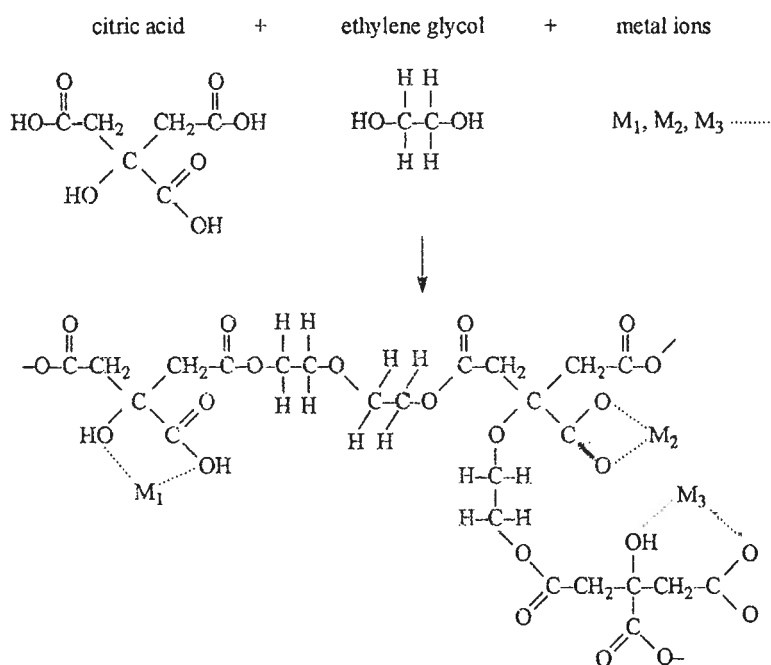


Рисунок 101. Схема процесса образования сложного эфира катиона, лимонной кислоты и этиленгликоля.

Таким образом, метод Pechini в своей сути представляет сочетание различных традиционных методов приготовления катализаторов: метод нанесения, метод термического разложения смеси солей, метод химического воздействия (окисление) на непористую органическую матрицу, применяемый при синтезе пористых материалов губчатой структуры. Недостатками этого метода приготовления являются высокие весовые потери и формирование крупных агломератов при прокаливании при высокой температуре.

10.10.3.3. Совместное нанесение из комплексных предшественников

Метод приготовления из комплексных растворов предшественников является достаточно привлекательным. Это связано с тем, что взаимодействие компонентов в комплексных растворах осуществляется уже на стадии синтеза растворов, и поэтому было заманчивым, регулируя соотношение компонентов в комплексах, попытаться регулировать состав биметаллических активных компонентов в готовых катализаторах. Однако проблема использования комплексов наталкивается на тот факт, что не для всяких каталитических систем возможен синтез комплексов в пропиточных растворах. Наиболее широко, особенно на начальном этапе исследования нанесенных биметаллических катализаторов, были исследованы катализаторы, приготовленные с использованием комплексов хлорида олова с металлами VIII-ой группы: Pd-SnCl₃, Ir-SnCl₃, Ru-SnCl₃ – комплексы. Кроме того, использовались гетероядерные комплексы на основе ацетатов металлов, например, PdCu(OAc), карбонильные кластеры, цитратные Co-Mo – комплексы и др.

На примере формирования нанесенной Pt-Sn системы рассмотрим проблемы, с которыми столкнулись исследователи при попытке реализовать идею регулирования состава активных компонентов на самой ранней стадии нанесения. Для Pt-Sn/ZnAl₂O₄ катализаторов дегидрирования C₄-C₅ парафинов в среде водяного пара было показано, что процесс формирования сплавов в случае совместного нанесения компонентов определяется природой присутствующих в растворах Pt-Sn комплексов^[1]. Так, было установлено, что наибольшей активностью обладает катализатор, приготовленный методом пропитки из комплекса [Pt(SnCl₃)₂Cl₂]²⁻. Связано это с тем, в готовом катализаторе в реакционной среде образуется преимущественно Pt-Sn твердый раствор г.ц.к. структуры и сплав Pt₃Sn. При нанесении из индивидуальных комплексов [Pt(SnCl₃)₅]³⁻ и [PtSn₈Cl₂₀]⁴⁻ в тех же условиях формируются в основном сплавы PtSn и PtSn₂, которые, как было показано выше (см. рисунок 93), практически не активны в данной реакции. Два последних комплекса, как это видно из схемы, представленной на рисунке 102, преимущественно присутствуют в спиртовых и ацетоновых растворах в широком интервале исходных соотношений Sn(II)/Pt(IV). Напротив, комплекс [Pt(SnCl₃)₂Cl₂]²⁻ преимущественно образуется в водных солянокислых растворах при соотношении

¹ N.A. Pakhomov, R.A. Buyanov and B.P. Zolotovskii. Studies in Surface Science and Catalysis. Preparation of Catalysts VII. (B.Delmon et al. editors). Elsevier Sci. V. 118. P.185-194.

$\text{Sn(II)/Pt(IV)} < 3$, а при $\text{Sn(II)/Pt(IV)} > 5$ доминирующим становится комплекс $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^3$. Добавление соляной кислоты в пропиточный раствор связано с необходимостью подавления гидролиза хлорида олова (II).

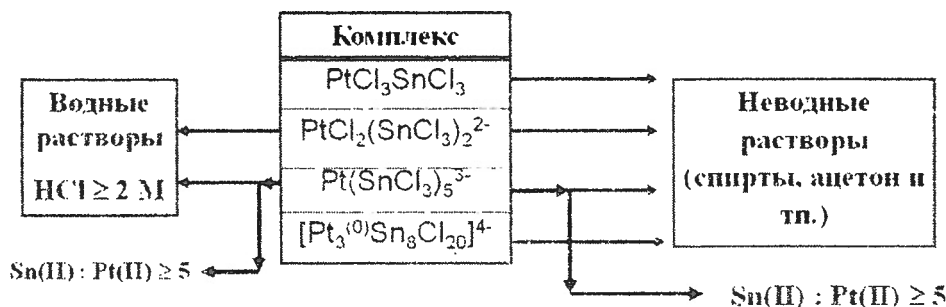


Рисунок 102. Зависимость состава Pt-Sn комплексов от природы растворителя и соотношения компонентов.

Такая зависимость состава комплексов от природы растворителя и соотношения компонентов не позволяет, как это видно из рисунка 103 (кривая 2), получать активные (с высокой степенью превращения) катализаторы пропиткой из спиртовых растворов. Но при этом данные катализаторы характеризуются высокой селективностью по продуктам дегидрирования.

Наибольшей каталитической активностью обладают образцы, приготовленные из водных растворов, при этом наблюдается четкая экстремальная зависимость степени превращения от соотношения Sn/Pt в исходном растворе и катализаторе (в катализаторе это соотношение несколько занижено из-за частичной потери олова в процессе прокаливания). Причем максимум активности приходится на состав пропиточных растворов, где доминирует комплекс $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$.

Однако реального промышленного применения Pt-Sn/ ZnAl_2O_4 катализаторы, приготовленные методом пропитки из водных солянокислых растворов Pt-Sn комплексов, не нашли, т.к. данный метод не обеспечивал получения высокодисперсных частиц активного компонента (размер части сплавов составлял 8-10 нм), что естественно приводило к перерасходу драгоценного металла.

Многочисленные исследования были проведены при изучении закономерностей формирования Pt-Sn/ Al_2O_3 катализаторов, полученных методом адсорбции из неводных растворов (спиртовых и ацетоновых) комплексов. Не вдаваясь в детали этих исследований, рассмотрим некоторые основные результаты.

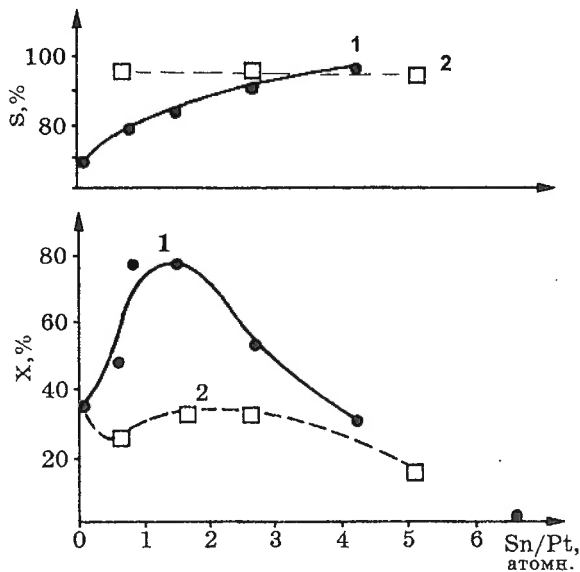


Рисунок 103. Зависимость степени превращения н-бутана (X) и селективности (S) по продуктам дегидрирования в среде водяного пара от соотношения Sn/Pt в Pt-Sn/ZnAl₂O₄ катализаторах, приготовленных пропиткой из водных (1) и спиртовых (2) растворов Pt-SnCl₃ комплексов.

Содержание Pt – 0,5 мас.%.
Температура дегидрирования 570 °С.
Соотношение н-бутан : H₂O = 1 : 10.

Одним из важных результатов является установления факта нестабильности Pt-Sn комплексных растворов во времени. На рисунке 104 приведены графики изменения состава комплексов от времени старения пропиточных растворов.

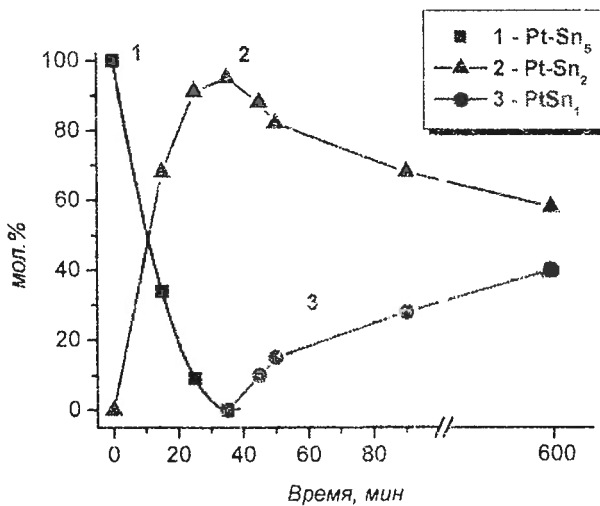
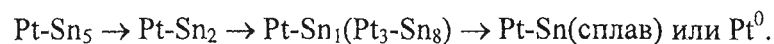


Рисунок 104. Изменение состава Pt-Sn комплексов в изопропиловом спирте в зависимости от времени старения растворов.

H₂PtCl₆ – 0.1 М
SnCl₂ – 0.2 М

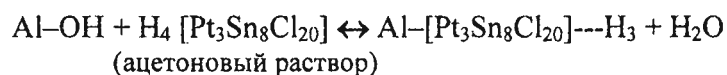
В целом можно представить следующий ряд превращения Pt-Sn комплексов во времени старения:



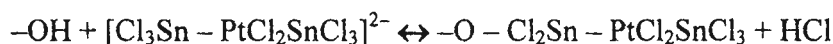
Нижний индекс у олова означает количество лигандов SnCl₃ в комплексе. Здесь важно отметить, что при длительном старении растворов в них выпадает осадок платины или сплава с оловом.

Отметим ряд интересных результатов, полученных при изучении механизмов закрепления комплексов на поверхности оксида алюминия различными физическими методами:

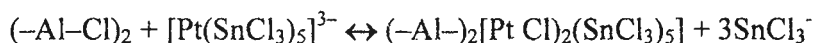
- Ионный обмен



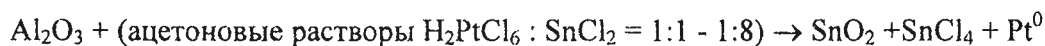
- Гидролиз связи Sn-Cl лиганда



- Лигандное замещение с изменением числа лигандов во внутренней координационной сфере



- Red-Ox разрушение комплексов



Данный механизм разрушения комплексов наблюдался и при сушке катализаторов на цинкалюминиевой шпинели, полученных методов пропитки из водных растворов.

Завершая рассмотрение данной каталитической системы, выделим наиболее яркие особенности процессов формирования катализаторов, полученных при нанесении Pt-Sn комплексов:

1. Использование в качестве реагента наиболее доступного реактива H_2PtCl_6 приводит к появлению в пропиточном растворе соединений Sn(IV), которые легко сублимируются в процессе термообработки



2. Для предотвращения гидролиза хлорида олова (II) в водных растворах необходимо поддержание высоких концентраций HCl. По этой причине сорбция из водных растворов в значительной степени подавлена ионами Cl^- .

3. Сорбция комплексов на шпинельных носителях даже из неводных растворов очень мала из-за низкой величины поверхности носителей.

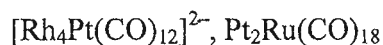
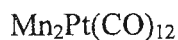
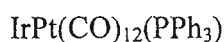
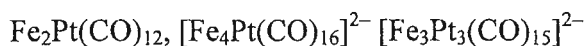
4. Pt-Sn комплексы трансформируются во времени как в водных, так и не водных растворах, что может приводить к невоспроизводимым свойствам получаемых катализаторов.

5. Сорбция комплексов из неводных сред на Al_2O_3 слабее, чем сорбция иона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Предельная сорбционная емкость a_∞ и коэффициент Генри уменьшаются в следующем ряду $[\text{PtCl}_6]^{2-} \gg \text{Pt-Sn}_5 > \text{Pt-Sn}_2 > \text{Pt-Sn}_1$.

6. Процесс сорбции комплексов сопровождается трансформацией их структуры.

Полученные результаты в конечном счете привели к тому, что при разработке промышленных Pt-Sn катализаторов риформинга и дегидрирования были использованы другие подходы к их приготовлению, о которых будет сказано ниже.

Большой интерес в литературе вызывают карбонильные кластеры, как предшественники активных компонентов в нанесенных биметаллических катализаторах. Ниже приведены составы только нескольких кластеров из громадного их числа, описанного в литературе:



Однако до настоящего время очень мало примеров успешного применения карбонильных кластеров при синтезе катализаторов. Здесь две причины. Первая состоит в том, что при контакте с поверхностными гидроксильными группами происходит разрушение карбонильных кластеров с частичным окислением металлов, т.е. уже на стадии нанесения не реализуется идея, которая была положена в основу из использования. Вторая причина, несомненно, связана с высокой опасностью работы с оксидом углерода и карбонильными комплексами.

Наиболее удачным примером целенаправленного синтеза нанесенного биметаллического активного компонента заданного состава явилось использование биметаллического Co-Mo – цитратного комплекса состава $\text{Co}_2[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в качестве предшественника для приготовления сульфидных Co-Mo/ γ - Al_2O_3 гидрообессеривания¹. Согласно современным представлениям наиболее активными катализаторами являются системы, в которых сформирована активная Co-Mo-S-фазы так называемого второго типа (рисунок 105). В таких катализаторах до стадии сульфидирования до минимума сведены процессы взаимодействия наносимых компонентов с носителем и организовано взаимодействие кобальта с молибденом. Это обеспечивает наиболее полное сульфидирование нанесенных компонентов и препятствует образованию отдельной фазы сульфида кобальта и алюмината кобальта.

¹ Климов О.В., Пашигрева А.В., Кочубей Д.И., Бухтиярова Г.А., Носков А.С. Доклады академии наук.- 2009.- Т. 424.- №4.- С.1-5.

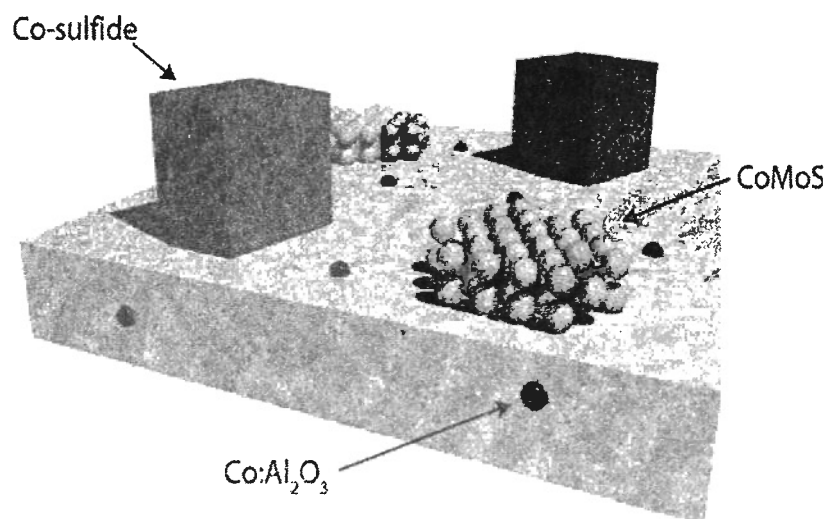


Рисунок 105. Поверхностный состав Co-Mo/Al₂O₃ катализаторов гидроочистки.

Основными принципами целенаправленного формирования катализаторов гидроочистки последнего поколения являются:

1. Целенаправленный синтез в растворе цитратного комплекса состава $\text{Co}_2[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – биметаллических предшественников активных центров, состав и строение которых обуславливает дальнейшее селективное образование Co-Mo-S-фазы второго типа (рисунок 106).
2. Нанесение комплексного соединения $\text{Co}_2[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ из раствора на поверхность гранул носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в условиях, способствующих сохранению структуры исходного четырехядерного аниона $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$, а также координации к нему катионов Co^{2+} .
3. Оптимальные условия сушки и активации катализатора при низких температурах, исключающих разрушение комплекса и взаимодействие его компонентов с объемом носителя.
4. Оптимальные условия сульфидирования, обеспечивающие наибольшую глубину сульфидирования.

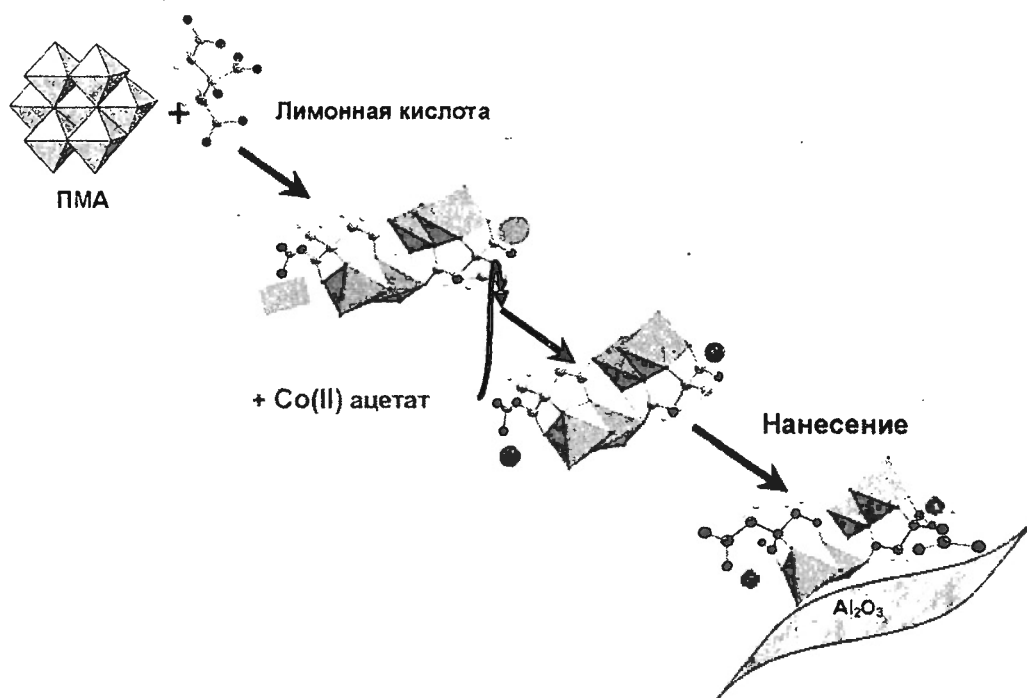


Рисунок 106. Схема приготовления Co-Mo катализатора: приготовление пропиточного раствора + нанесение.

10.10.4. Раздельное нанесение компонентов

10.10.4.1. Нанесение активного металла на модифицированный носитель

Как было показано на рисунке 93 в случае раздельного нанесения компонентов возможно два варианта:

1. Сначала наносят модифицирующий элемент, а затем соединение активного компонента.
2. На активный однокомпонентный катализатор наносят соединение модифицирующего компонента.

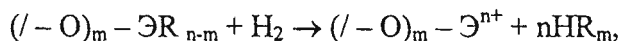
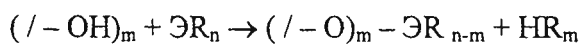
Рассмотрим особенности приготовления в случае первого варианта нанесения. Наиболее целенаправленный синтез здесь возможен с использованием модели синтеза, предложенной Ю.И. Ермаковым с соавторами, и основанной на использовании закрепленных металлоорганических комплексов.

Метод состоит из нескольких стадий:

- а) синтез низковалентных поверхностных ионов переходных элементов, связанных с поверхностью химической связью;
- б) нанесение на модифицированный носитель металлоорганического соединения металла VIII группы;

в) восстановление катализатора водородом.

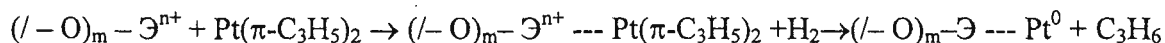
Синтез поверхностных низковалентных ионов проводят восстановлением поверхностных металлоорганических, алкоксидных и ацетатных соединений Mo, W, Re и Sn по схеме:



где / - поверхность SiO_2 или Al_2O_3

Э - Mo, W, Re, Sn; R - $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$, OC_2H_5 , OAc.

Нанесение платины, палладия или никеля проводят обработкой модифицированного носителя π -аллильными соединениями металлов. При этом низковалентные ионы являются центрами сорбции наносимых соединений по схеме



Органические лиганды легко удаляются при восстановлении катализатора. Низковалентные поверхностные ионы модифицирующего элемента являются центрами стабилизации дисперсных частиц (кластеров) нанесенного металла. Для платины размер частиц не превышает 0,5 нм, т.е. дисперсность практически близка к единице.

Не трудно заметить, что представленная схема синтеза есть ни что иное как синтез биеlementных катализаторов в рамках III модели активных компонентов (рисунок 92).

К очевидному недостатку данного подхода следует отнести сложность синтеза, поскольку процесс необходимо проводить без контакта реагентов и получаемых катализаторов с атмосферой воздуха.

При нанесении из неорганических соединений процесс приготовления состоит из следующих стадий

- а) сорбция (или пропитка) соединения добавки на поверхности носителя;
- б) прокалка или восстановление
- в) сорбция соединения платины PtCl_6^{2-}
- г) термическая обработка, восстановление.

Все протекающие здесь процессы типичны для приготовления однокомпонентных нанесенных систем. Особенность состоит в том, что нанесение аниона PtCl_6^{2-} проводится уже на модифицированный носитель. В зависимости от кислотно-основных свойств оксида модифицирующей добавки может изменяться рН изоэлектрической точки носителя, что в свою очередь может изменять его сорбционную способность.

Так, добавки оксидов основной природы: CuO, MgO, SnO и тп., будут повышать сорбционную способность оксида алюминия. Напротив, добавки кислой природы: SnO₂, Mo₂O₃, понижают адсорбционную способность. Нетрудно заметить, что формирование оксидов добавок с переменной валентностью зависит от среды термообработки носителя. Частицы SnO формируются после восстановления в водороде образцов носителя, пропитанных растворами SnCl₂ или SnCl₄. Прокалка тех же образцов на воздухе приводит к формированию частиц SnO₂.

На практике данный метод приготовления используется в более оптимизированном варианте. Введение модифицирующей добавки осуществляют на стадии приготовления носителя. Так готовят Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ катализаторы риформинга и дегидрирования по технологии фирмы UOP. Хлорид олова (II) добавляют вместе с гексаметилентетраминном в водный коллоидный раствор золя гидроксида алюминия, а далее проводят жидкостную формовку сферического гидроксида алюминия в горячем масле. После прокаливания на воздухе на полученный SnO₂-Al₂O₃ носитель методом сорбции в присутствии конкурентов наносят платину из раствора H₂PtCl₆.

Аналогичный подход был использован и при синтезе Pt-Sn/ZnAl₂O₄ катализатора дегидрирования C₄-C₅ парафинов в среде водяного пара. Добавки олова в виде дисперсного порошка SnO₂ вводили на стадии мокрого механического смешения оксида цинка и псевдобемита. После прокаливанием на воздухе при 1000 °С на полученный носитель SnO₂-ZnAl₂O₄ методом адсорбции PtCl₆²⁻ наносили платину. Размер частиц платины в готовом катализаторе составил 1.5-2.0 нм. Это позволило примерно в 2.5 раз сократить содержание платины в катализаторе по сравнению образцами, полученными методом пропитки из водных растворов Pt-Sn комплексов.

10.10.4.2. Нанесение модифицирующего элемента на активный металл

Впервые этот подход был использован при реактивации дезактивированных монометаллических Pt/Al₂O₃ катализаторов риформинга путем их пропитки растворами соединений олова с последующей сушкой и термообработкой. Однако, конечно, такой прием не смог получить широкого распространения. Более интересным представляется метод *поверхностно-контролируемых реакций (метод Маргитфалви)*. В рамках этого метода проводят следующие операции.

1. Синтез высокодисперсных нанесенных частиц платины в соответствии с известными подходами синтеза высокодисперсных монометаллических катализаторов.
2. Восстановление полученного на стадии 1 катализатора.
3. Нанесение на восстановленный катализатор металлоорганических соединений модифицирующего элемента ЭR_4 ($\text{Э} - \text{Sn, Pb}$; $\text{R} - \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$).

При этом могут протекать две реакции:

1. Поверхностная реакция комплексов с хемосорбированным на платине водородом



2. Взаимодействие наносимых комплексов с OH - группами носителя



Поскольку скорость первой реакции существенно больше второй, то уменьшая концентрацию комплекса в растворе можно практически исключить реакцию 2.

4. Восстановление поверхностного комплекса

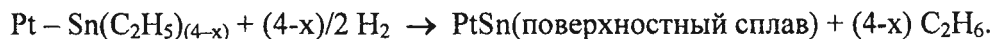
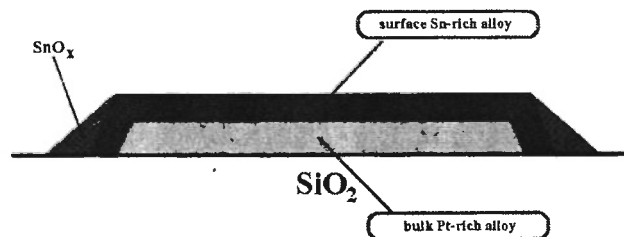
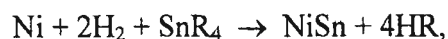


Схема формируемого таким методом активного компонента приведена на рисунке 107. В этом методе количество наносимого и взаимодействующего с активным металлом модифицирующего элемента четко контролируется дисперсностью активного металла.

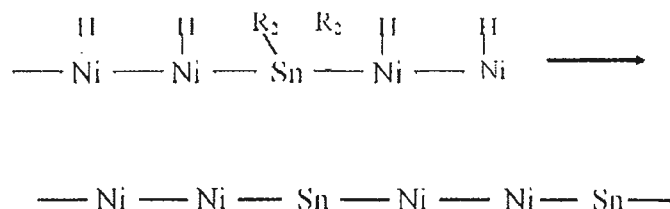
Рисунок 107. Схематическое представление активного компонента, полученного методом поверхностно контролируемых реакций.



Несколько другой подход был использован в методе Стыценко – Розовского. Авторы данного метода исходили из того постулата, что низкая селективность многих нанесенных металлов, например, никеля в реакциях превращения углеводородов часто обусловлена протеканием побочной реакции гидрогенолиза на дефектных участках поверхности нанесенного никеля. Поэтому, если на таких дефектных участках провести гидрогенолиз металлоорганического комплекса SnR_4 в среде водорода по схеме



то произойдет образование поверхностных интерметаллидов, в которых эти участки будут блокированы модифицирующим металлом.



Действительно, эксперименты подтвердили правоту этого подхода. Модифицированные таким образом нанесенные никелевые катализаторы обладали более высокой селективностью в высокотемпературных реакциях гидрирования.

10.10.5. Выбор среды предварительной обработки биметаллических катализаторов

Вопрос о выборе среды предварительной термообработки не стоит при приготовлении катализаторов с использованием металлоорганических соединений, поскольку, как было показано выше, термообработка этих катализаторов проводится в восстановительной среде. Однако данный вопрос актуален для систем, приготовленных методом совместного или отдельного нанесения с использованием неорганических предшественников. Как и в случае монометаллических катализаторов, здесь невозможно дать однозначного рецепта в какой среде следует проводить термическую обработку. Выбор среды будет зависеть от природы активного металла и модифицирующей добавки, природы носителя. Здесь только на одном примере приготовления нанесенной на шпинельные носители Pt-Sn системы мы покажем насколько важен бывает правильный выбор среды предварительной термообработки для получения в конечном итоге активного катализатора.

Схема фазовых превращений нанесенных компонентов в катализаторах Pt-Sn/шпинель при термообработке в различных средах приведена на рисунке 108.

При прокаливании на воздухе Pt-Sn катализаторов, приготовленных методом пропитки из растворов комплексов, происходит разрушение комплекса с образованием частиц металлической (нульвалентной) платины и SnO₂. При последующем восстановлении прокаленных катализаторов протекают следующие последовательно-параллельные процессы:

- Восстановление Sn⁴⁺ до Sn²⁺ с образованием поверхностных частиц SnO,

- Взаимодействие части ионов Sn^{2+} с носителем с образованием поверхностного алюмината олова SnAl_2O_4 .
- Более глубокое восстановление ионов Sn^{2+} , контактирующих с нульвалентной платиной, до атомов Sn^0 за счет каталитического действия платины на процесс восстановления.
- Взаимодействие атомов Sn^0 с частицами платины и образование сплавных частиц.

При оптимальном соотношении Sn/Pt в катализаторе (см. рисунок 101) образуются высокоактивные частицы сплава г.ц.к. структуры (твердый раствор олова в платине). При более высоком содержании олова формируются сплавы PtSn или PtSn₂, обогащенные оловом.



Рисунок 108. Схема фазовых превращений при термообработке в различных средах в катализаторах Pt-Sn/шпинель.

Шпинель – $\text{ZnAl}_2\text{O}_4, \text{MgAl}_2\text{O}_4, t = 580^\circ\text{C}$.

Глубина взаимодействие добавок олова в степени окисления 2+ с носителями зависит от структуры, химического состава и удельной поверхности последних. Так, она наивысшая для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наименьшая для шпинелей и SiO_2 . По этой причине, если проводить восстановление непрокаленных Pt-Sn катализаторов, нанесенных на Zn-Al и Mg-Al шпинели, без предварительной окислительной термообработки, то это приведет к преимущественному восстановлению олова до нульвалентного состояния и формированию неактивных сплавов типа PtSn или PtSn₂, что вызывает дезактивацию катализаторов. При предварительном восстановлении Pt-Sn/ Al_2O_3 катализаторов процесс в значительной степени осложнен образованием поверхностных алюминатов олова (II) и здесь удастся получить активные сплавы г.ц.к. структуры. Следует отметить, что аналогичное влияние среды предварительной термообработки наблюдается для других легковосстанавливаемых добавок меди и индия. В связи с этим наилучшим методом синтеза биметаллических катализаторов на шпинелях, содержащих активные сплавы,

является восстановление предварительно окисленных образцов с заданным оптимальным соотношением компонентов.

10.10.6. Влияние реакционной среды на формирование активных компонентов в биметаллических катализаторах

Формирование как фазового состава, так и поверхностного состава активного компонента не заканчивается стадией термической обработки, и оно продолжается в процессе проведения каталитических испытаний. Реакции дегидрирования н-бутана или изопентана оказались очень удобными для изучения проявления эффектов поверхностной и объемной сегрегации сплавов. Процесс можно проводить в восстановительной среде с целью получения олефинов или при разбавлении сырья водяным паром для сдвига равновесия реакции в сторону получения диолефинов. В первом случае следует ожидать, согласно теории поверхностной сегрегации сплавов, обогащения поверхности сплавов платиной и поэтому наблюдается заметный рост активности даже при дегидрировании на сплавах типа PtSn, так как состав поверхности, по-видимому, приближается к таковому для сплавов г.ц.к. структуры. В среде водяного пара поверхность может обогащаться неактивным металлом и поэтому для сплава PtSn наблюдается полная потеря активности. По этой причине, по-видимому, неактивны в среде водяного пара и другие сплавы δ -PtZn, PtIn и PtPb.

Влияние реакционной среды для сплавов г.ц.к. структуры зависит от природы модифицирующего элемента. Так, твердый раствор олова в платине (Sn = 8 ат.%) и сплав Pt₃Sn менее чувствительны к присутствию водяного пара, что и обуславливает применение этого катализатора для процесса одностадийного дегидрирования парафинов до диолефинов. Для Pt-Cu твердых растворов наблюдается уменьшение каталитической активности и селективности при разбавлении сырья водяным паром и чем выше содержание меди в сплаве, тем более чувствительна становится система к отравляющему действию водяного пара. Подобное поведение в среде водяного пара наблюдалось и для Pt-In катализатора, который при дегидрировании в восстановительной среде обладает более высокими показателями каталитической активности и селективности, чем в среде водяного пара.

Как предельный случай поверхностной сегрегации можно рассматривать процесс полного разрушения сплавов в окислительной среде при регенерации катализаторов от углеродистых отложений. Однако эта сегрегация обратима, поскольку катализаторы выдерживают громадное количество таких циклов дегидрирование – регенерация.

В заключение данного раздела перечислим основные факторы, определяющие формирование нанесенного сплава заданного состава и структуры.

1. Условия приготовления:

условия и последовательность нанесения компонентов;
концентрация и соотношение наносимых компонентов;
природа используемого носителя и элемента модифицирующей добавки;
среда предварительной обработки и условия активации;
состав реакционной среды и условия проведения каталитических экспериментов.

2. Физико-химические свойства тройной системы: *носитель – предшественник активного металла – соединение добавки*, – определяют выбор параметров синтеза. Определяющим звеном в процессе формирования нанесенных сплавов и их предшественников является протекание двух параллельных реакций: взаимодействие наносимых компонентов с носителем и между собой на различных этапах приготовления катализаторов. В этой связи *параметры приготовления очень часто могут быть вторичными по сравнению с физико-химическими свойствами системы.*

Рекомендуемая и использованная литература

Основная литература

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
2. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 263 с.
3. Сеттерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир. 1984. 520 с.
4. Технология катализаторов. /Под ред. И.П. Мухленова. Л.: Химия, 1989. 271 с.
5. Дзисько В.А., Карнаузов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.
6. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов //в: Промышленный катализ в лекциях. М.: Калвис. 2005. с. 87-130.
7. Криворучко О.П., Буянов Р.А. Развитие теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов и ее применение в научных основах приготовления катализаторов //Всесоюзная школа по катализаторам. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981, ч.3. С.122-150.
8. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н.. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980. 242 с.
9. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: СО РАН. 2002. 413 с.
10. Научные основы производства катализаторов. / Под ред. Буянова Р.А. Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1982. 214 с.
11. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978.
12. Строение адсорбентов и катализаторов / Под ред. Линсена Б.Г. М.: Мир, 1973.
13. Handbook of Heterogeneous Catalysis. (Ed. G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp). VCH A Wiley company. 1997. V.1.
14. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия. 1991, 240 с.

Дополнительная литература

15. Научные основы приготовления катализаторов: Материалы Всесоюзных совещаний. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР. а) 1990 г.; в) 1996 г, г) 2000 г.
16. Preparation of Catalysts I – VIII //Proceedings of International Symposiums. Sdudies in Surface Science and Catalysis. Elsevier. V. 1, 1975; V.3, 1978, V.16, 1982, V.31, 1986, V.63, 1990; V.91, 1994; V. 118, 1998; V. 143. 2002.
17. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наук. думка, 1973.
18. Айлер Р. Химия кремнезема. М: Мир, 1982, Т.1-2.
19. Дуплякин В.К., Фенелонов В.Б., Рихтер К., Родионов А.В. и др. Распределение активного компонента по грануле носителя //в: Научные основы технологии катализаторов. Материалы координационного центра. Новосибирск. 1981. Выпуск 13. С. 137-173.
20. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003. 288 с.
21. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение РАН. 1999. 469 с.
22. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д., Марголис Л.Я. //Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. №3. С. 695.
23. Слинко М.Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука. 1966. 96 с.

24. Буянов Р.А. //Известия СО РАН. Сибирский хим. журнал. 1991. №1. С.5.
25. Фролов. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М: Химия, 1989. 463 с.
26. Campanati M., Fornasari G., Vaccari A. //Catalysis Today. 2003. V. 77. P. 299.
27. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. //Известие Сибирского отделения АН СССР. Серия хим. наук, 2986, №11, вып.4, с.39.
28. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа, 1995. С.301.
29. Молчанов В.В., Буянов Р.А. //Успехи химии. 2000. Т.69. №5. С.476.
30. Буянов Р.А., Криворучко О.П. //React. Kinet. Cat. Lett. 1987. V.35. N 1-2. P. 239.
31. Rajonk G.M. //Catalysis Today. 1997. V. 35. No. 2. P. 319.
32. Schneider M., Baiker A. //Catalysis Today. 1997. V.35. No.2. P.339.
33. Miller J.B., Ko E.I. //Catalysis Today. 1997. V.35. No.2. P.269.
34. Gonzalez R.D., Lopez T., Gomez R. //Catalysis Today. 1997. V.35. No.2. P.293.
35. Brunelle J.P. //Pure Appl. Chem. 1978. V.50. P.1211.
36. Дуплякин В.К. //Научные основы приготовления и технологии катализаторов. III конференция РФ и стран СНГ. Ярославль, 1996. Сборник пленарных лекций. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН. 1996. С.7.
37. Пахомов Н.А., Буянов Р.А. //Журнал прикладной химии. 1997. Т.70, Вып.7. С.1133.
38. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. //Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. наук. 1986. Вып.4. С.39.
39. Золотовский Б.П., Буянов Р.А., Балашов В.А., Криворучко О.П. и др. //Научные основы приготовления катализаторов. Сборник научных трудов. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН. 1990. С. 108.
40. Исупова Л.А. Докторская диссертация. Ин-т катализа. 1999.
41. Симонов П.А. Кандидатская диссертация. Ин-т катализа. 2000.
42. Тихов С.Ф., Романенков В.Е., Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск: Издательств-во СО РАН филиал «ГЕО». 2004. 199с.

Содержание

| | |
|--|----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 3 |
| ЧАСТЬ 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ | 5 |
| 1. Введение | 7 |
| 2. История развития научных основ приготовления катализаторов | 9 |
| 2.1. Положения Г.К. Борескова о химической природе катализа | 9 |
| 2.2. Основные проблемы катализа | 10 |
| 2.3. Основные исторические этапы развития научных основ приготовления | 11 |
| 2.4. Классификация катализаторов. Основные промышленные катализаторы | 13 |
| 2.5. Цели и задачи научных основ приготовления и технологии катализаторов | 17 |
| 2.6. Связь курса с другими дисциплинами | 18 |
| 3. Основные характеристики катализаторов и их зависимость от условий приготовления | 20 |
| 3.1. Удельная каталитическая активность однофазных и многофазных катализаторов | 20 |
| 3.2. Селективность | 23 |
| 3.3. Текстурные характеристики катализаторов | 25 |
| 3.4. Оптимальная пористая структура | 28 |
| 3.5. Основные механизмы изменения удельной поверхности | 30 |
| 3.6. Механическая прочность | 33 |
| 3.7. Проблемы дезактивации катализаторов. Термическая стабильность катализаторов | 36 |
| 3.8. Оптимальные гидродинамические характеристики катализаторов | 38 |
| Заключение к разделу 3 | 39 |
| 4. Основные этапы и методы приготовления катализаторов | 40 |
| 4.1. Подходы к приготовлению дисперсных систем | 40 |
| 4.2. Традиционные методы приготовления катализаторов | 42 |
| 4.3. Новые, нетрадиционные методы приготовления | 44 |
| 4.4. Формование катализаторов | 46 |
| 4.5. Требования, предъявляемые к методам приготовления | 47 |
| 5. Подготовка и синтез исходных веществ | 49 |
| 5.1. Требования к исходному сырью | 49 |
| 5.2. Растворы. Состояние ионов в растворах и его влияние на свойства катализаторов | 50 |
| 5.3. Золи, как исходные вещества для синтеза катализаторов | 53 |
| 5.3.1. Свойства и факторы, определяющие стабильность золь гидроксидов и оксидов | 54 |
| 5.3.2. Исходные вещества для получения золь | 57 |
| 5.3.3. Методы получения золь гидроксидов и оксидов | 58 |
| 5.3.4. Применение и получение золь металлов | 59 |
| 6. Носители | 62 |
| 6.1. Роль носителей в катализаторах | 62 |
| 6.2. Физико-химические свойства основных синтетических и природных носителей | 64 |

| | |
|--|------------|
| 6.2.1. Оксид кремния (силикагель) | 64 |
| 6.2.2. Оксид алюминия | 67 |
| 6.2.3. Диоксид титана | 77 |
| 6.2.4. Оксид магния | 79 |
| 6.2.5. Диоксид циркония | 81 |
| 6.2.6. Оксид церия..... | 84 |
| 6.2.7. Многокомпонентные носители | 86 |
| 6.2.7.1. $ZrAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ – шпинели | 86 |
| 6.2.7.2. Цемент содержащие носители – $nCaO \cdot xAl_2O_3$ | 87 |
| 6.2.7.3. Система Ce-Zr-O..... | 88 |
| 6.2.8. Углеродные носители | 89 |
| 6.2.8.1. Активные угли..... | 89 |
| 6.2.8.2. Углерод-углеродные пористые материалы - Сибуниты..... | 91 |
| 6.2.8.3. Углерод минеральные носители..... | 92 |
| 6.2.8.4. Химия поверхности углеродных носителей..... | 95 |
| 6.2.9. Стекловолоконистые носители..... | 96 |
| 6.2.10. Керамометаллы (керметы)..... | 99 |
| 6.2.11. Носители на основе солей. Хлорид магния..... | 102 |
| ЧАСТЬ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ..... | 105 |
| 7. Приготовления катализаторов методами осаждения | 107 |
| 7.1. Технологические аспекты метода осаждения | 108 |
| 7.1.1. Основные стадии метода..... | 108 |
| 7.1.2. Основные параметры и факторы осаждения | 109 |
| 7.1.3. Способы осаждения..... | 113 |
| 7.1.3.1. Осаждение из гомогенной среды..... | 113 |
| 7.1.3.2. Осаждение в периодическом и непрерывном режимах | 114 |
| 7.2. Механизмы формирования гидроксидов | 116 |
| 7.2.1. Стадийная схема формирования гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении | 116 |
| 7.2.2. Классификация осадков по способности к кристаллизации при старении | 118 |
| 7.2.3. Основы классической теории конденсации (кристаллизации)..... | 119 |
| 7.2.4. Физико-химические аспекты золь-гель метода..... | 125 |
| 7.3. Формирование фазового состава и текстуры гидроксидов в процессе старения под маточным раствором | 132 |
| 7.3.1. Особенности формирование силикагеля..... | 132 |
| 7.3.1.1. Золь – гель метод | 132 |
| 7.3.1.2. Осаждение коагеля | 135 |
| 7.3.2. Формирование легкокристаллизующихся гидроксидов..... | 138 |
| 7.3.2.1. Осаждение из водных растворов неорганических солей | 138 |
| 7.3.2.2. Получение гидроксидов магния и кальция по золь – гель методу | 142 |
| 7.3.3. Формирование труднокристаллизующихся гидроксидов..... | 143 |
| 7.3.3.1. Кристаллизация через стадию растворения | 144 |
| 7.3.3.2. Теория кристаллизации малорастворимых гидроксидов по механизму ориентированного наращивания | 149 |
| 7.3.3.2.а. Основные положения теории | 149 |
| 7.3.3.2.б. Практические аспекты применения теории..... | 155 |
| 7.4. Получение многокомпонентных катализаторов методом соосаждения..... | 159 |
| 7.4.1. Общие вопросы..... | 159 |
| 7.4.2. Классификация уровней взаимодействия гидроксидов при соосаждении..... | 162 |
| 7.4.2.1. Аморфные гидроксиды $Al(III)$ – $Fe(III)$ и $Cr(III)$ – $Fr(III)$ | 164 |

| | |
|--|------------|
| 7.4.2.2. Аморфные гидроксиды Al(III) – Cr(III) | 165 |
| 7.4.2.3. Соосажденные гидроксиды Me(II) – Me(III)..... | 166 |
| 7.4.3. Особенности старения бинарных осадков | 168 |
| 7.5. Золь – гель химия получения смешанных оксидов | 169 |
| 8. Термическая обработка катализаторов | 173 |
| 8.1. Закономерности формирования фазового состава и текстуры при термическом разложении солей и гидроксидов | 174 |
| 8.1.1. Формирование фазового состава | 174 |
| 8.1.2. Формирование поверхности оксидных катализаторов при термическом разложении | 177 |
| 8.1.3. Факторы, влияющие на формирование удельной поверхности при термическом разложении | 178 |
| 8.1.3.1. Физико-химическая природа исходных веществ | 178 |
| 8.1.3.2. Условия термообработки..... | 181 |
| 8.2. Физико-химические основы метода термохимической активации кристаллических веществ..... | 181 |
| 8.3. Спекание пористых тел | 183 |
| 8.4. Полиморфные превращения | 186 |
| 9. Получение катализаторов методами механического смешения | 189 |
| 9.1. Основные технологические стадии метода..... | 189 |
| 9.2. Механизм твердофазного взаимодействия между оксидами | 190 |
| 9.3. Факторы, влияющие на глубину взаимодействия компонентов в катализаторах, полученных методом смешения..... | 194 |
| 9.4. Пути интенсификации методов смешения | 197 |
| 9.4.1. Мокрое смешение..... | 197 |
| 9.4.2. Механохимическая обработка | 200 |
| 10. Физико-химические основы приготовления катализаторов методом нанесения..... | 203 |
| 10.1. Технологические аспекты метода..... | 203 |
| 10.2. Общие представления о процессах, протекающих при формировании нанесенных катализаторов | 208 |
| 10.3. Уравнение материального баланса процесса адсорбционной пропитки ... | 210 |
| 10.3.1. Пропиточные катализаторы..... | 210 |
| 10.3.2. Сорбционные катализаторы..... | 211 |
| 10.4. Особенности формирования пропиточных катализаторов. Однократная и многократная пропитка | 213 |
| 10.5. Механизмы закрепления предшественника активного компонента на поверхности носителя | 216 |
| 10.6. Основы электростатической теории сорбции из водных растворов электролитов..... | 217 |
| 10.7. Распределение активного компонента в нанесенных катализаторах по зерну носителя | 223 |
| 10.7.1. Типы распределения | 223 |
| 10.7.2. Причины возникновения неравномерного распределения активного компонента | 224 |
| 10.7.3. Подходы к регулированию распределения активного компонента в катализаторах сорбционного типа | 226 |
| 10.8. Современные тенденции в области развития методов нанесения..... | 230 |
| 10.8.1. Метод «deposition – precipitation | 230 |
| 10.8.2. Одностадийный золь – гель метод | 234 |
| 10.8.3. Метод совместного гелеобразования..... | 236 |

| | |
|---|------------|
| 10.9. Термическая обработка нанесенных катализаторов | 238 |
| 10.9.1. Нанесенные оксидные катализаторы..... | 240 |
| 10.9.2. Нанесенные металлические катализаторы | 243 |
| 10.10. Приготовление многокомпонентных катализаторов | |
| методами нанесения | 249 |
| 10.10.1. Модели активных компонентов | 249 |
| 10.10.2. Способы приготовления нанесенных биеlementных | |
| катализаторов | 254 |
| 10.10.3. Совместное нанесение..... | 255 |
| 10.10.3.1. Взаимодействие в растворе отсутствует | 255 |
| 10.10.3.2. Метод Пекини..... | 259 |
| 10.10.3.3. Совместное нанесение из комплексных | |
| предшественников | 262 |
| 10.10.4. Раздельное нанесение компонентов | 268 |
| 10.10.4.1. Нанесение активного металла на модифицированный | |
| носитель | 268 |
| 10.10.4.2. Нанесение модифицирующего элемента | |
| на активный металл | 270 |
| 10.10.5. Выбор среды предварительной обработки | |
| биметаллических катализаторов..... | 272 |
| 10.10.6. Влияние реакционной среды на формирование активных | |
| компонентов в биметаллических катализаторах | 274 |
| Рекомендуемая и использованная литература | 276 |

ПАХОМОВ Н.А.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Методическое пособие
(Курс лекций)

Подписано в печать 24.12.2009.
Печ.л. 35

Заказ № 22

Формат 60×84/8
Тираж 50

Отпечатано на полиграфическом участке Издательского отдела
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5

