

# Промышленный катализ в нефтепереработке

---

**Способы приготовления катализаторов.  
Носители для каталитических систем  
Лекция 5**

■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■  
[emyu@tpu.ru](mailto:emyu@tpu.ru)

<https://portal.tpu.ru/SHARED/e/EMYU/>

<https://telemost.yandex.ru/j/38374993923541>

**Лектор – к.т.н., доцент ОХИ Юрьев Е.М.**

# Удельная каталитическая активность

---

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

# Особенности удельной каталитической активности различных катализаторов

**В научных исследованиях** (для сопоставления активности отдельных веществ, особенно нанесенных катализаторов) определяют удельную каталитическую активность – производительность единицы поверхности вещества.

$$A_{AK}^{уд} = \frac{W_{AK}}{S_{AK}} \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}} \cdot \frac{\text{м}^3}{\text{м}_{AK}^2} = \frac{\text{моль}}{\text{м}_{AK}^2 \cdot \text{с}} \right]$$

## Постоянство удельной каталитической активности (УКА):

- Для однофазных катализаторов однородного химического состава УКА приблизительно одинакова (большинство металлических и оксидных катализаторов).

# Особенности удельной каталитической активности различных катализаторов

Однако, существуют отклонения (*Будар, 1953 г.*):

Структурно-чувствительные реакции зависят от дисперсности и природы носителя:

1) **Различие в кристаллических модификациях** ( $\gamma$ -оксид алюминия – активен,  $\alpha$ -оксид алюминия (корунд) - неактивен) – фактически, различие в химических составах;

2) **Различие каталитических свойств разных граней кристаллов** (ребра, углы, дислокации различного рода). Наиболее активны ступенчатые грани – т.н. «*высокоиндексные*».

- При высоких температурах (*из-за перекристаллизации*) разница в активности нивелируется;
- Если область не кинетическая, разница в активности нивелируется;
- В мягких условиях разница остается актуальной.

3) **Нарушения химического состава** – нарушение стехиометрии при сохранении кристаллографической структуры (оксиды, сульфиды в реакциях окисления). В жестких условиях проведения реакции разница в активности нивелируется.

**Вывод:**

- Высокая температура – УКА приблизительно одинакова.
  - Низкая температура – УКА зависит от способа приготовления катализатора.
-

# Атомная каталитическая активность

**Атомная каталитическая активность (АКА)** - активность, отнесенная к одному атому активного компонента:

- актуальна, если активный компонент распределен в объеме или на поверхности носителя без образования отдельной фазы;

**Пример:**

- твердые растворы ионов в инертных матрицах: катионы переходных металлов (*Cu*, *Ni*, *Sn*) в кристаллических цеолитах;

**АКА неодинакова и зависит от:**

- Природы и координации окружающих частиц;
  - Возможности электронного взаимодействия с ионами той же природы;
  - Возможности образования кластеров.
-

# Особенности удельной каталитической активности различных катализаторов

УКА зависит от наличия определенных химических соединений (многокомпонентные катализаторы), например, катализаторы окисления  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

УКА полифункциональных катализаторов зависит от:

- От УКА отдельных активных составляющих;
- Скорости «перемещения» веществ между активными участками разной природы;

Пример:

- Катализаторы риформинга;
- Система «цеолит+металл» в реакциях гидрокрекинга.

Условия приготовления подбираются эмпирически.

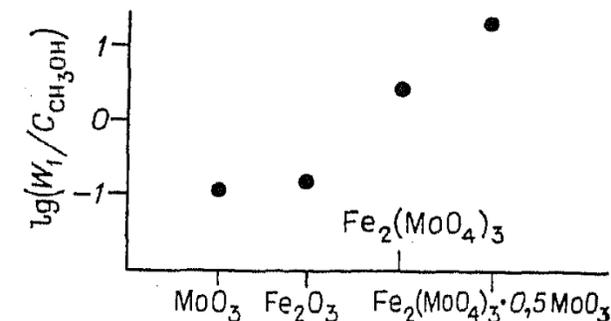


Рисунок – УКА отдельных компонентов окисных Fe-Мо-катализаторов в отношении образования формальдегида из метилового спирта при 350 °С

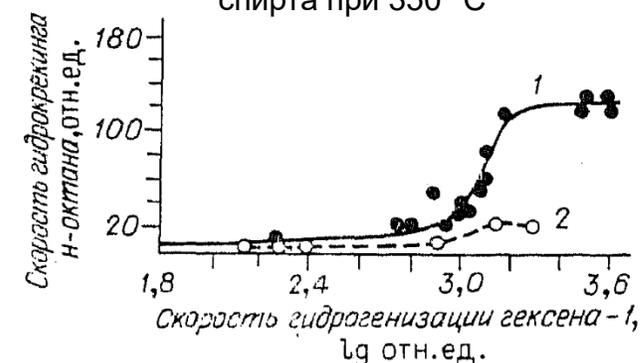


Рисунок – Зависимость активности полифункциональных катализаторов гидрокрекинга n-октана от полноты смешения активных участков: 1 – цеолит Ni:HY; 2 – смесь (HY+Ni)

# Способы приготовления катализаторов

---

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

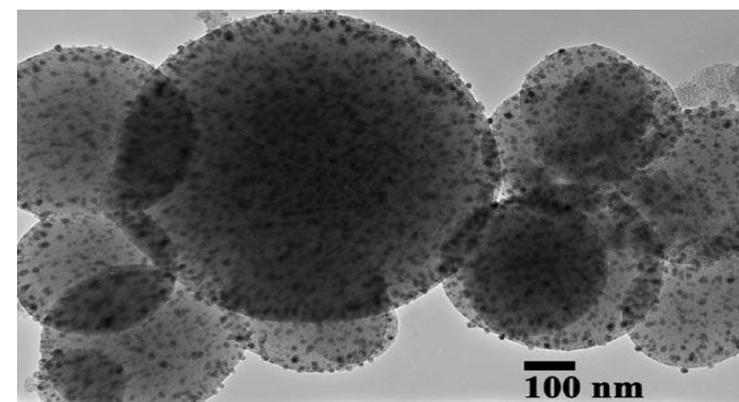
# Основные этапы становления теорий приготовления катализаторов

- ❑ 1938 г. - возникновение теории полимолекулярной адсорбции БЭТ;
- ❑ 1940-50 гг. – развитие методов измерения активности в лабораторных условиях, возникновение термина «удельная каталитическая активность», правило об приблизительном постоянстве УКА;
- ❑ 1960-70 гг. – развитие новых методов исследования объема и поверхности твердых тел (ЯМР-, ЭПР-спектроскопия, атомно-адсорбционный анализ и т.д.);
- ❑ 1980-2000 гг. – современные методы - нанотехнологии

**Эмпирический/интуитивный подбор**  
Конец 19 в. – начало 20 в.



**Теоретическое физико-химическое  
«программирование» свойств**  
Конец 20 в.



Сферические частицы мезопористого алюмосиликата, на поверхности которых находятся нанокристаллы серебра

## Для рентабельной эксплуатации катализатор должен обладать:

- Высокой УКА и селективностью;
- Развитой удельной поверхностью;
- Оптимальной пористой структурой;
- Механической прочностью;
- Высокой термической стабильностью (долгий срок службы);
- Устойчивостью к каталитическим ядам и прочим дезактивирующим факторам;
- Оптимальными гидродинамическими характеристиками.

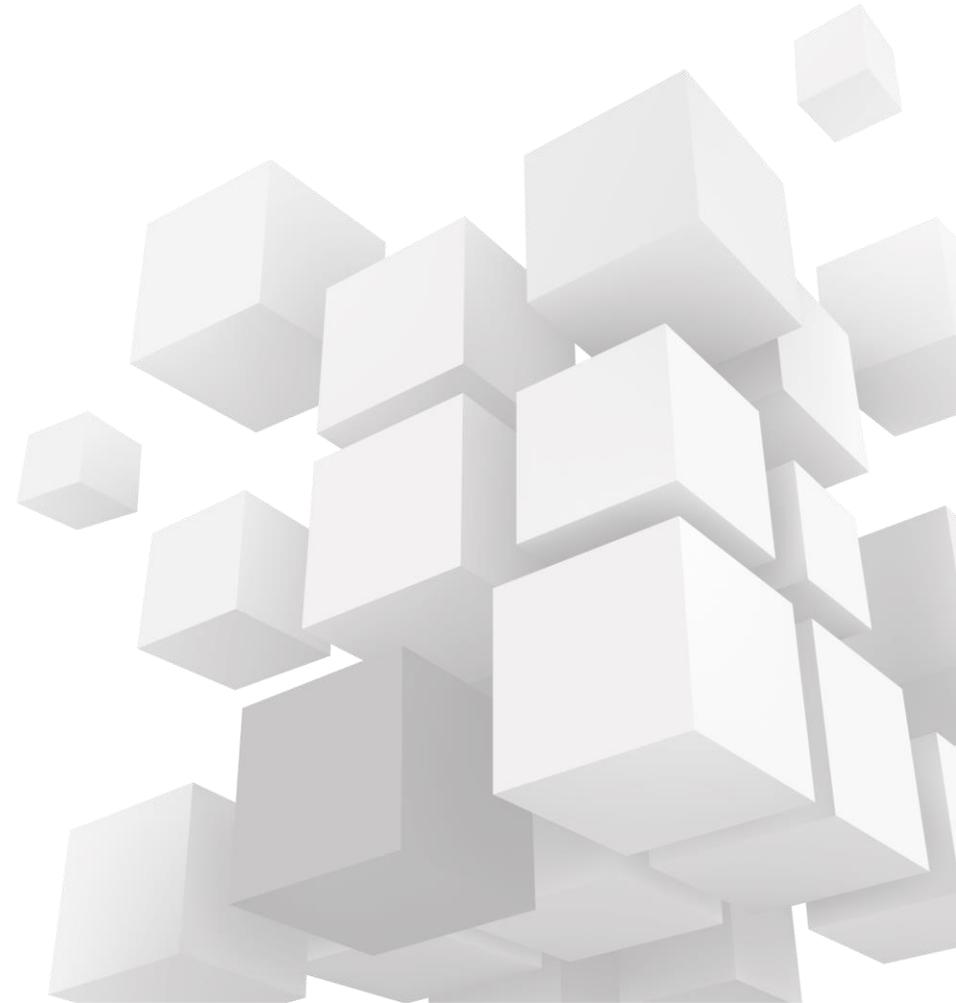


Рис. 5. Классификация современных типов гетерогенных катализаторов по методам их получения (по [54]). Дополнительными стрелками показано разветвление методов получения в пределах каждого типа

# Катализаторы можно производить следующими способами:

---

- химическим с применением реакции двойного обмена, окисления, гидрирования и др.;
- сплавлением металлов;
- золь-гель методом;
- смешением оксидов и гидроксидов металлов;
- сухим разложением солей;
- нанесением одних фаз на другие фазы твердых тел;
- синтезом коллоидных систем;
- прививкой различных соединений на твердый носитель (прививка фермента на активированный уголь);
- пропиткой носителей;
- механическим перемешиванием твердых катализаторов;
- ионным обменом, заменяя одни катионы в решетке катализатора на другие (например, цеолит NaX под воздействием  $\text{CaCl}_2$  переводят в CaX - цеолит).



## Основные задачи теории и практики приготовления катализатора

$$W = A_{y\partial} \cdot S_{y\partial} \cdot \eta$$

1. Получение заданного химического и фазового состава.
2. Получение заданной удельной поверхности.
3. Получение заданной пористой структуры.



# Ключевые этапы приготовления катализаторов

Все известные методы приготовления можно свести к 3 стадиям:

- 1. Выбор и подготовка исходных веществ:** приготовление растворов и золь, измельчение солей, оксидов и гидроксидов.

На этом этапе получают исходный твердый материал, который обычно кроме веществ, входящих в состав конечного катализатора, содержит вещества, подлежащие удалению, например:

- *выделенный из раствора гель  $Al(OH)_3$  – предшественник  $Al_2O_3$ ;*
- *соли летучей или нестойкой кислоты (нитраты, карбонаты, ацетаты, хроматы) – предшественники оксидных и металлических катализаторов;*

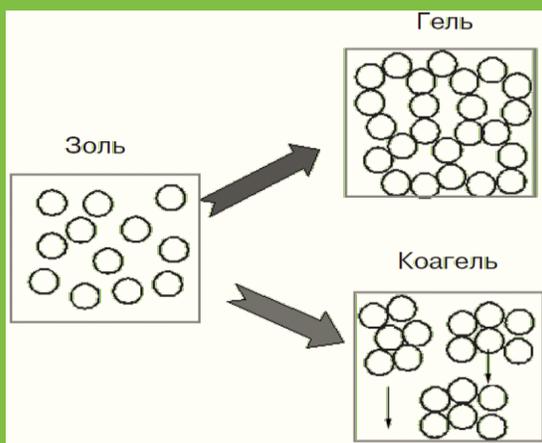


Рис.3. Схематическое изображение образования геля и коагеля из золя

Синтез высокодисперсных систем осуществляется:

- 1. Конденсацией** – образование гетерогенной системы из гомогенной в результате ассоциации частиц (из газовой или жидкой фаз);
- 2. Диспергированием** – измельчением макроскопических частиц до микроскопических размеров за счет:
  - механического воздействия;
  - фазовых превращений;
  - удаления части непористого материала химическим или термическим воздействием.

# Ключевые этапы приготовления катализаторов

Все известные методы приготовления можно свести к трем стадиям:

1. ...
2. **Получение активного компонента заданного состава (выделение катализатора в виде самостоятельной объемной фазы):** удаление из исходного материала лишних веществ термическим разложением, выщелачиванием и т.п., например:
  - при разложении солей *Cr, Al, Zn* получают трудновосстанавливаемые оксиды;
  - при термообработке солей *Co, Ni, Fe* получают оксиды, легко восстанавливаемые до *Me*;
3. **Переработка катализаторной массы в товарный продукт** – формование порошков и паст (осуществляется тогда, когда это выгодно по физико-химическому состоянию системы).

# Осажденные катализаторы

---

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

# Осажденные (соосажденные) контактные массы

**Методом соосаждения компонентов из растворов получают ок. 80 % катализаторов и носителей.**

## **Преимущества:**

- варьирование пористой структуры и внутренней поверхности в широких пределах;

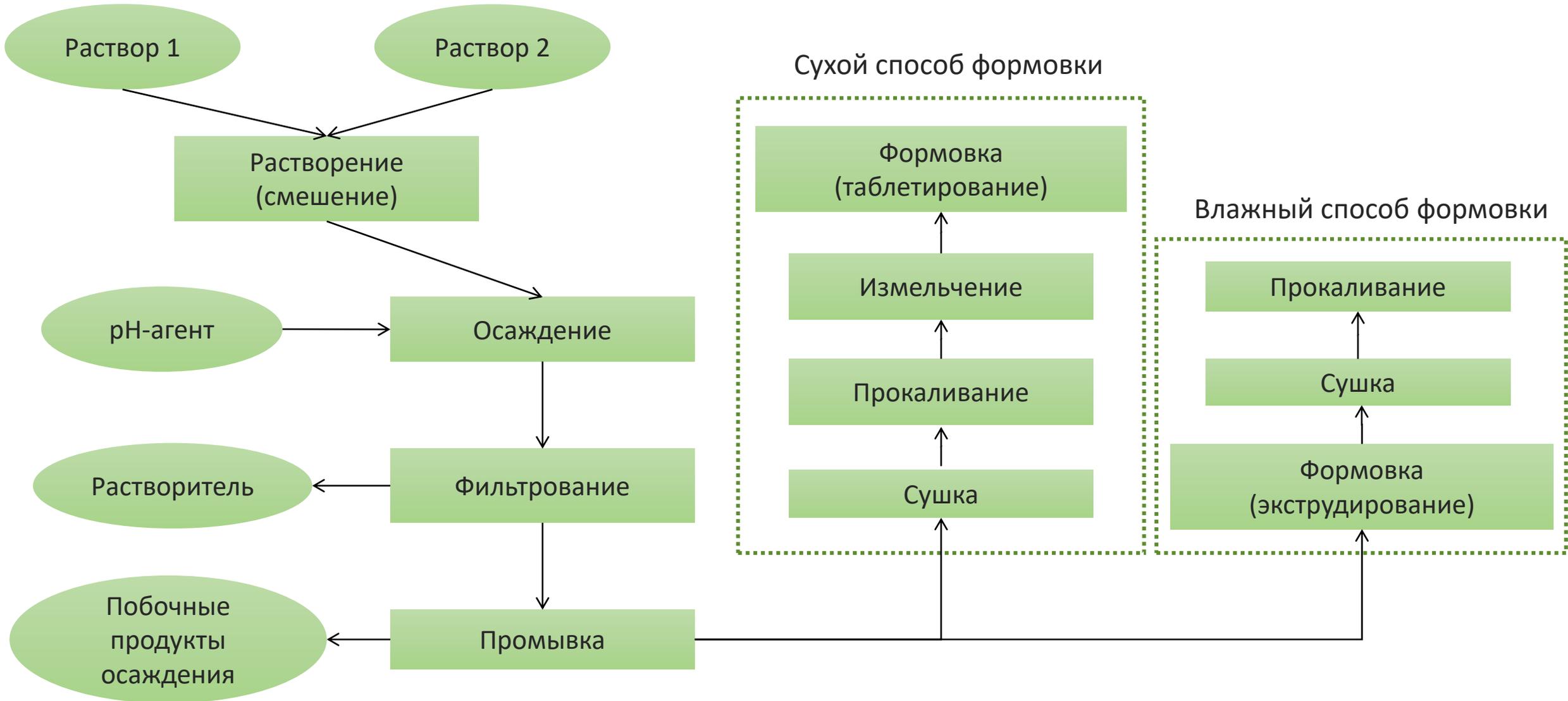
## **Недостатки:**

- значительный расход реактивов;
- большое количество сточных вод;

**В зависимости от природы выпадающего осадка контактные массы можно разделить на:**

- *солевые* ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и т.п.);
- *кислотные* (силикагели, алюмогели, алюмосиликаты и т.п.);
- *оксидные* (железооксидные катализаторы и т.п.);

# Технология производства осажденных катализаторов



# Стадия осаждения

**Осаждение** – процесс образования твердой фазы в результате химической реакции при сливании растворов исходных компонентов.

**Осаждение может состоять из двух процессов:**

- Образование зародышей твердой фазы и рост кристаллов;
- Укрупнение гелеобразных частиц при их одновременном осаждении;

## Способы осаждения

---

1. Понижение растворимости веществ:

- *Заменой растворителя;*
  - *Получением малорастворимых химических соединений в ходе х.р.*
- 

---

2. Упаривание раствора

---

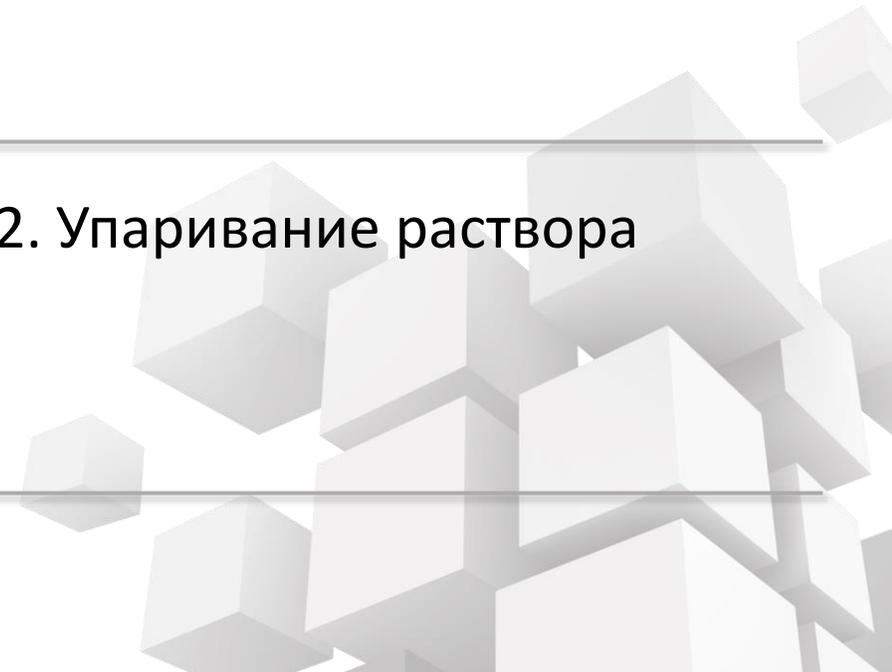


Таблица.

Зависимость свойств осадков от основных параметров осаждения

| №<br>п/п | Параметры процесса<br>осаждения             | Характеристики осадка,<br>особенности процесса  |
|----------|---|---|
| 1.       | Состав и концентрация<br>исходного раствора | Фазовый и химический состав,<br>чистота, скорость осаждения   |
| 2.       | рН осаждения и старения                     | Фазовый состав, кристаллич-<br>ность, дисперсность, морфо-<br>логия, текстура, глубина<br>осаждения |
| 3.       | Природа аниона осажда-<br>емого вещества    | Фазовый состав, чистота,<br>текстурные свойства   |
| 4.       | Осадитель                                   | Направление процесса,<br>морфология, дисперсность,<br>текстура, чистота                             |
| 5.       | Растворитель                                | Кристалличность, морфология   |
| 6.       | Температура                                 | Фазовый состав, размер частиц,<br>текстурные свойства   |

# Стадия осаждения

|  |   |
|--|---|
| 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: осаждение из гомогенной среды, при переменном и постоянном рН, в периодическом и непрерывном режимах | Фазовый и химический состав, однородность осадков, морфология, дисперсность |
| 11. Скорость перемешивания   | Состав, однородность  |

**ВЫВОД:** данными параметрами осаждения можно управлять всеми свойствами получаемых осадков

## Стадия осаждения

$$G = A_{\text{уд}} \cdot \sigma$$

где  $G$  – свободная поверхностная энергия;  $A_{\text{уд}}$  – удельная поверхность;  $\sigma$  – поверхностное натяжение.

**Все наноразмерные частицы обладают высокой свободной поверхностной энергией**

На стадиях осаждения и сушки свободная поверхностная энергия уменьшается за счет двух эффектов:

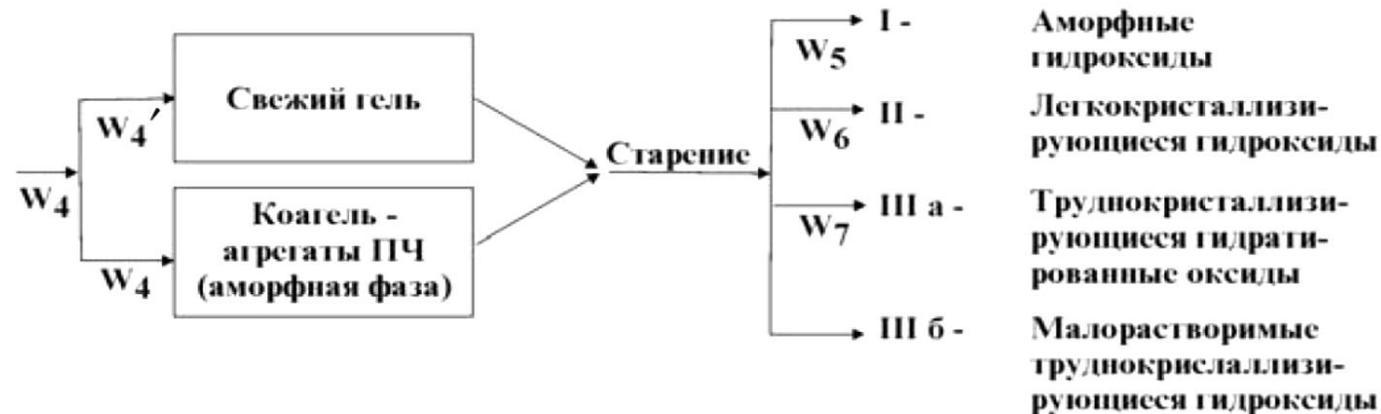
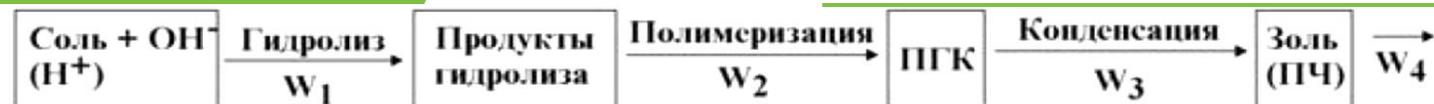
- **Уменьшение удельной поверхности** (дисперсности) – спекание, агрегация частиц, устранение шероховатостей;
- **Снижение поверхностного натяжения** за счет изменения структуры жидкой фазы (менисков в порах) и состава жидкости.

# Стадия осаждения

Образование кристаллов идет по механизму «ориентированного наращивания»:

1. Образование зародышей при распаде полимерной структуры в пределах объема каждой из первичных частиц осадка с последующим формированием элементов решетки;
2. Переход зародышей в центры кристаллизации, характеризующиеся большей степенью упорядоченности структуры;
3. Ориентированное наращивание зародышей сначала на определенные грани центра кристаллизации, а далее на такие же грани вторичного кристалла.

## Механизм образования и кристаллизации осадков



- I группа -  $\text{SiO}_2$
- II группа -  $\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Sn}(\text{OH})_2, \text{Sb}_2\text{O}_3$
- IIIa группа -  $\text{TiO}(\text{OH})_2, \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, \text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- IIIб группа -  $\text{Al}(\text{OH})_3, \text{AlOOH}, \text{FeOOH}, \text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Cr}(\text{OH})_3$

Рис. 2. Стадийная схема формирования гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении (ПГК — полиядерный гидроксокомплекс; ПЧ — первичные частицы;  $W_1 — W_7$  — скорости стадий)

Полимеризуются: Al, Cr, Fe, Ti, Zr

Димеризуются (или остаются мономерами): Ag, Zn, Mg, Sn

## Аморфные гидроксиды:

Со временем частицы золя коагулируют, образуется или гель, или коагель – они обладают избытком свободной энергии.

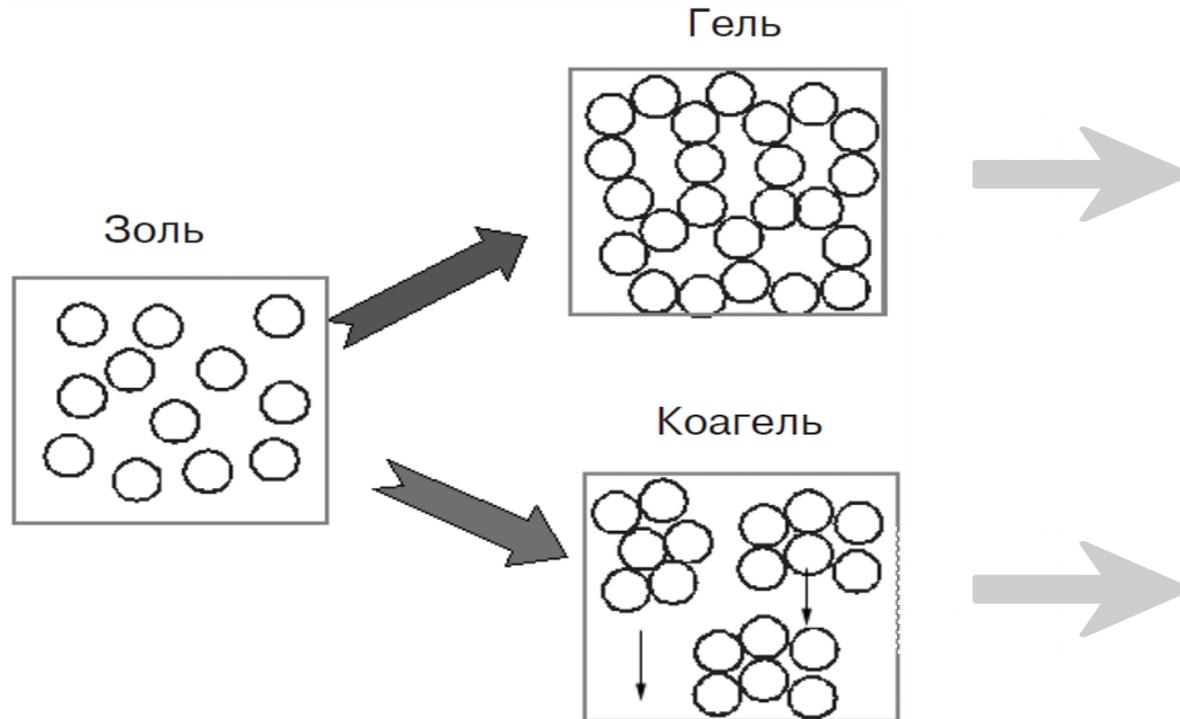


Рис.3. Схематическое изображение образования геля и коагеля из золя

**В среде сильного гидролизующего агента:**

**Система:** сетка из связанных частиц, внутреннее пространство заполнено жидкостью.

**В среде слабого гидролизующего агента:**

**Система:** – агрегаты из первичных частиц.

# Старение гелей

С течением времени в объеме гелей протекают:

- Дегидратация;
- Поликонденсация;
- Фазовые превращения (для кристаллиз. гидроксидов).

Механизмы:

- для несоприкасающихся частиц — **переконденсация**;
- для соприкасающихся частиц — **срастание**.

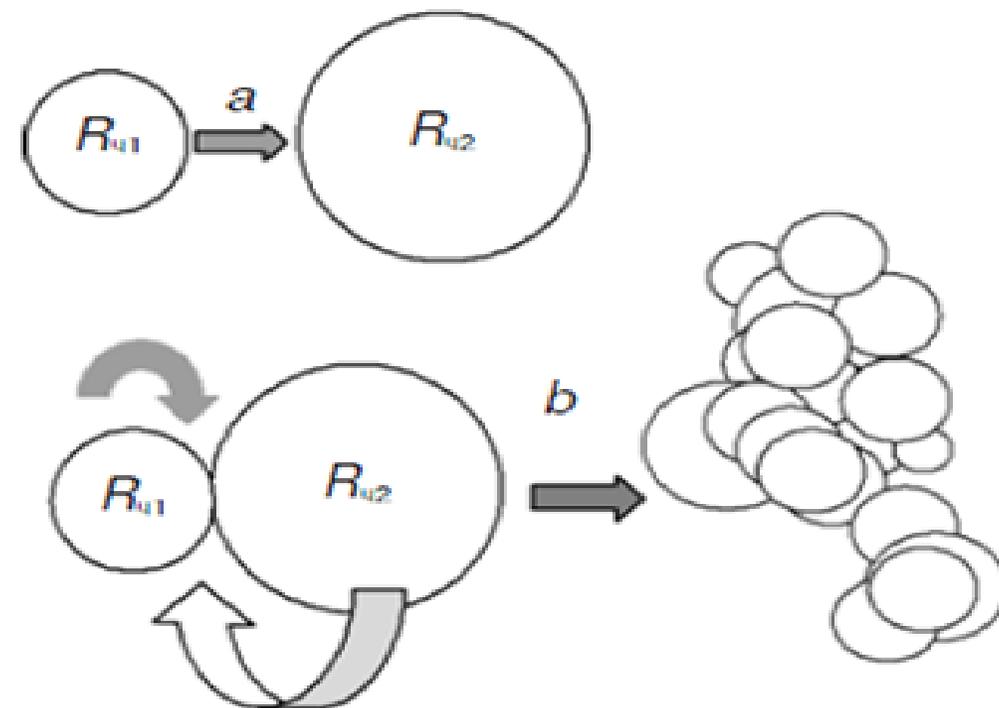


Рис. 15. Схема механизмов: *a* — переконденсации (переноса от частиц малого размера к большим) и *b* — срастания (заполнения зон между контактирующими частицами) с образованием жестко связанных агрегатов частиц

## Получение однокомпонентных катализаторов:

- *Периодическое осаждение*: неоднородный продукт даже при интенсивном перемешивании;
- *Непрерывное осаждение*: более однородный продукт, т.к. все время сохраняются постоянными концентрация реагентов и pH раствора;

## Получение многокомпонентных (многофазных) катализаторов:

- Достичь микрооднородности еще сложнее;
- Вследствие различной растворимости осажденных соединений состав твердой фазы в начале и конце осаждения может оказаться неодинаковым – это важно для получения соосажденных катализаторов.

рН среды, при котором происходит осаждение гидроксида

|                     |         |                     |     |                     |     |
|---------------------|---------|---------------------|-----|---------------------|-----|
| Mg(OH) <sub>2</sub> | 10,5    | Pb(OH) <sub>2</sub> | 6,0 | Zn(OH) <sub>2</sub> | 5,2 |
| AgOH                | 9,5     | Be(OH) <sub>2</sub> | 5,7 | Al(OH) <sub>3</sub> | 4,1 |
| Mn(OH) <sub>2</sub> | 8,5-8,8 | Fe(OH) <sub>2</sub> | 5,5 | Sn(OH) <sub>2</sub> | 2,0 |
| Co(OH) <sub>2</sub> | 6,8     | Cu(OH) <sub>2</sub> | 5,3 | Fe(OH) <sub>3</sub> | 2,0 |
| Ni(OH) <sub>2</sub> | 6,7     | Cr(OH) <sub>3</sub> | 5,3 |                     |     |

Осаждение происходит не одновременно, а определяется pH среды. Например, в процессе нейтрализации кислых растворов при хорошем перемешивании первым будет выпадать в осадок гидроксид с меньшим значением pH осаждения. Гидроксиды, обладающие близкими pH осаждения, осаждаются одновременно. Совместное осаждение гидроксидов приводит к образованию смешанных кристаллов, внедрению одного гидроксида в решетку другого, поверхностной адсорбции осадком, образующимся первым, другого осадка.

# Отделение осадков от жидкой фазы

## Фильтрация:

- Скорость процесса пропорциональна движущей силе и обратно пропорциональна сопротивлению;
- Важная характеристика осадка, получающегося при фильтрации суспензии, - **порозность**;
- В зависимости от свойств осадка и определяемых ими свойств суспензии, а также специфики последующих операций переработки осадка используют фильтры: барабанные, дисковые вакуум-фильтры, плиточно-рамные, фильтр-прессы и др.

## Отстаивание.

## Центрифугирование.

**Назначение:** удаление компонентов, которые растворены в фильтрате или адсорбированы на поверхности осадка.

**Способы:** *промывка на фильтре и репульсионная промывка с повторением фильтрования.*

**В зависимости от поведения осадка на стадиях фильтрования и промывки различают:**

- *несжимаемые осадки:* пористость при увеличении разности давлений не уменьшается, вследствие чего гидравлическое сопротивление осадка не меняется;
- *сжимаемые осадки:* пористость при повышении разницы давлений снижается и гидравлическое сопротивление возрастает;

При использовании реагентов, образующих в качестве побочных продуктов термически нестойкие соли, промывку можно проводить не полностью или совсем исключить.

# Стадия сушки

После фильтрования и промывки осадки содержат еще ок. 25-30 % влаги (*max* 10-60 %).

**Виды сушки по способу подвода теплоты:** *конвективная* (в т.ч. *распылительная*), *контактная*, *электрическая*.

**Скорость сушки зависит от** характера связи влаги с материалом и механизма ее перемещения из глубины твердого тела к поверхности испарения, определяемого главным образом порозностью осадка.

**Основные факторы сушки:** размеры и форма частиц, влажность, стойкость материала к нагреванию.

- Осадки *грубокапиллярной* структуры ( $d_{\text{каналов}} > 10$  мкм) высушивают быстрее, чем материалы, состоящие из *тонкокапиллярных* частиц;
- *Скорость высушивания:* шарообразные > цилиндрические > пластинчатые частицы;

# Стадия сушки

**Поверхность, как правило, уменьшается:**

- либо за счет *переконденсации* первичных частиц;
- либо вследствие «*зарастания*» мест контактов между ними (более быстрое, чем переконденсация);
- скорости процессов возрастают при увеличении растворимости вещества (вследствие увеличение содержания основных или кислых солей, рост температуры и продолжительность старения) и уменьшении их радиуса;

Согласно закону Лапласа, все мениски в области, связанной по жидкой фазе, должны иметь одинаковую кривизну – идеальный вариант.

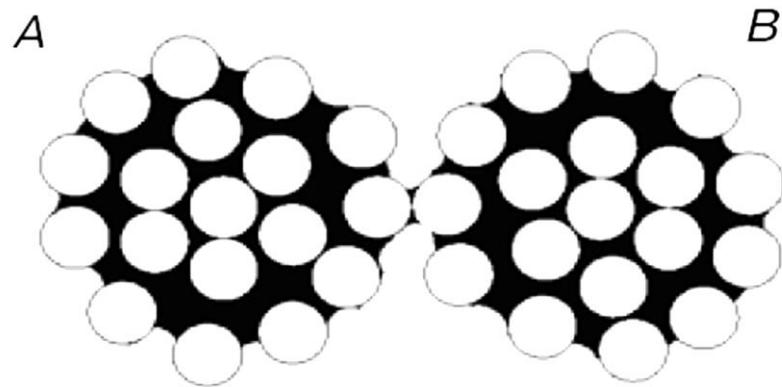


Рисунок – Иллюстрация действия закона Лапласа - все мениски в области, связанной по жидкой фазе, должны иметь одинаковую кривизну (условие гидростатического равновесия).

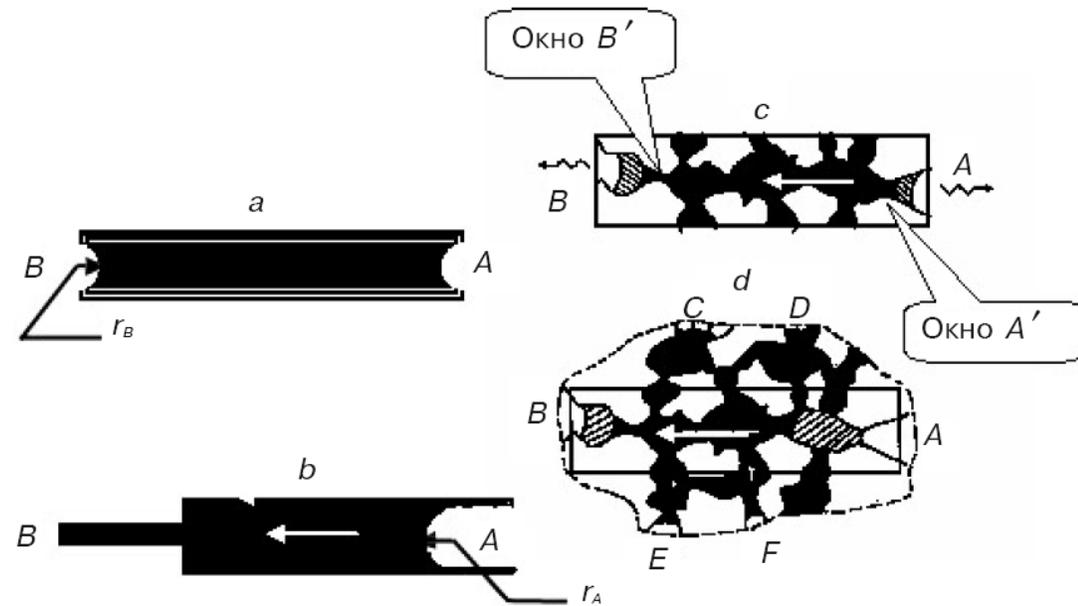


Рис. 11. Схема процесса сушки в модели: *a* – прямого капилляра постоянного сечения, *b* – комбинации из двух капилляров, *c* – одномерной модели капилляра переменного сечения, *d* – то же в двумерной или трехмерной модели

# Стадия сушки

В жидкости возникает сила  $F_b$ , которая стремится уменьшить радиус кривизны мениска за счет сближения первичных частиц (объем жидкости в домене остается постоянным)

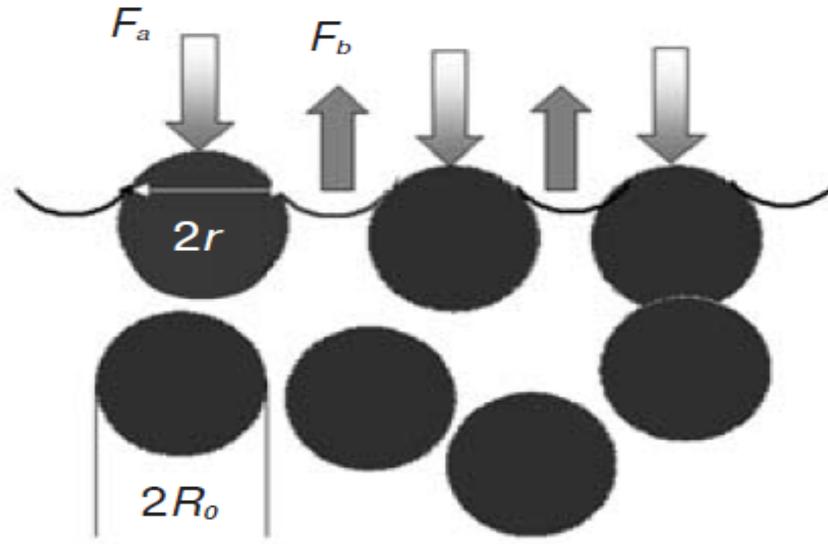


Рис. 17. Схема действия капиллярных сил: сила  $F_a$  действует на первичные частицы размера  $R_0$ , сила  $F_b$  — на жидкую фазу между частицами;  $r$  — радиус периметра смачивания

Кроме того постоянно присутствует гидростатическая сила  $F_g$ , обусловленная давлением которое оказывает жидкая фаза (и/или газовая фаза) на тело

## Гидролиз

Выбор гидролизующего агента зависит от природы исходных веществ:

1.  $\text{H}_2\text{O}$  для  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{Si}(\text{OR})_4$ .
2. Минеральная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), для силиката натрия.



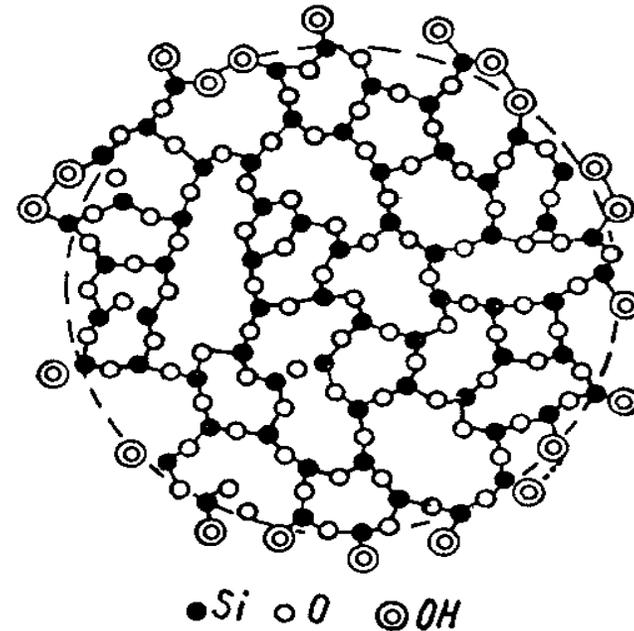
Рис. 4. Зависимость скорости гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана от pH

# Стадии получения силикагеля

Параллельно начинает протекать процесс поликонденсации

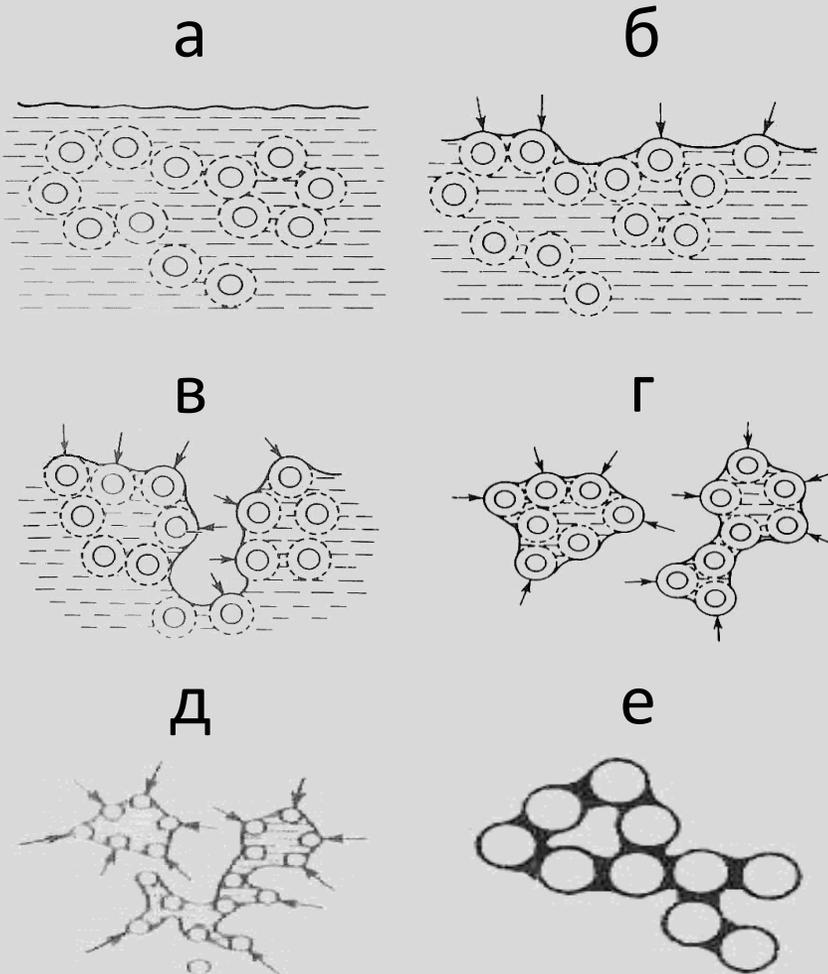


Рис. 4. Зависимость скорости гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана от pH



Чем больше pH, тем выше скорость поликонденсации по сравнению со скоростью гидролиза, тем более крупные частицы золя формируются

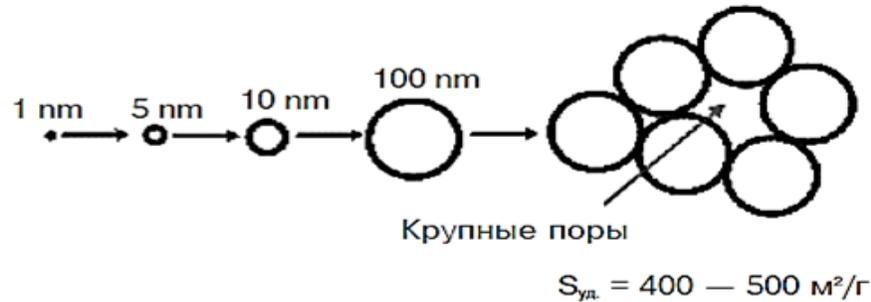
# Схема формирования структуры силикагеля при сушке



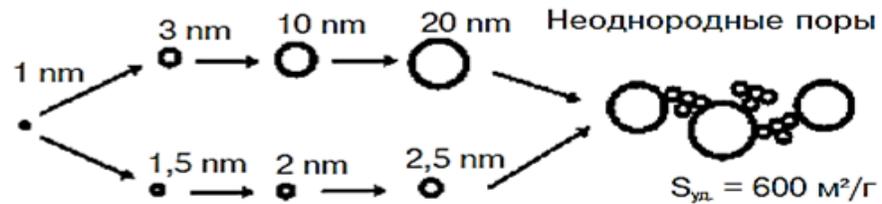
При равномерной сушке вначале удаляется жидкость из объема, частицы силикагеля уплотняются

При дальнейшей сушке частицы сталкиваются настолько сильно, что их ионно-сольватная оболочка (в основном, группы  $-OH$ ) разрушается. Далее жидкость, по закону Лапласа, удаляется из полостей внутри частиц.

## Щелочная среда



## Нейтральная среда



## Кислая среда

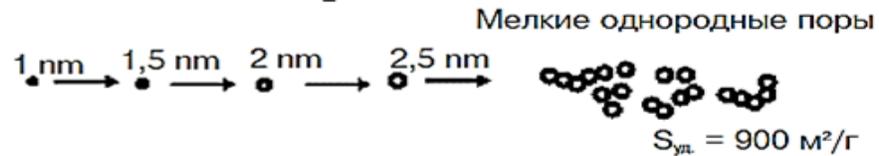


Рис. 6. Влияние pH коллоидного раствора на формирование геля  $\text{SiO}_2$

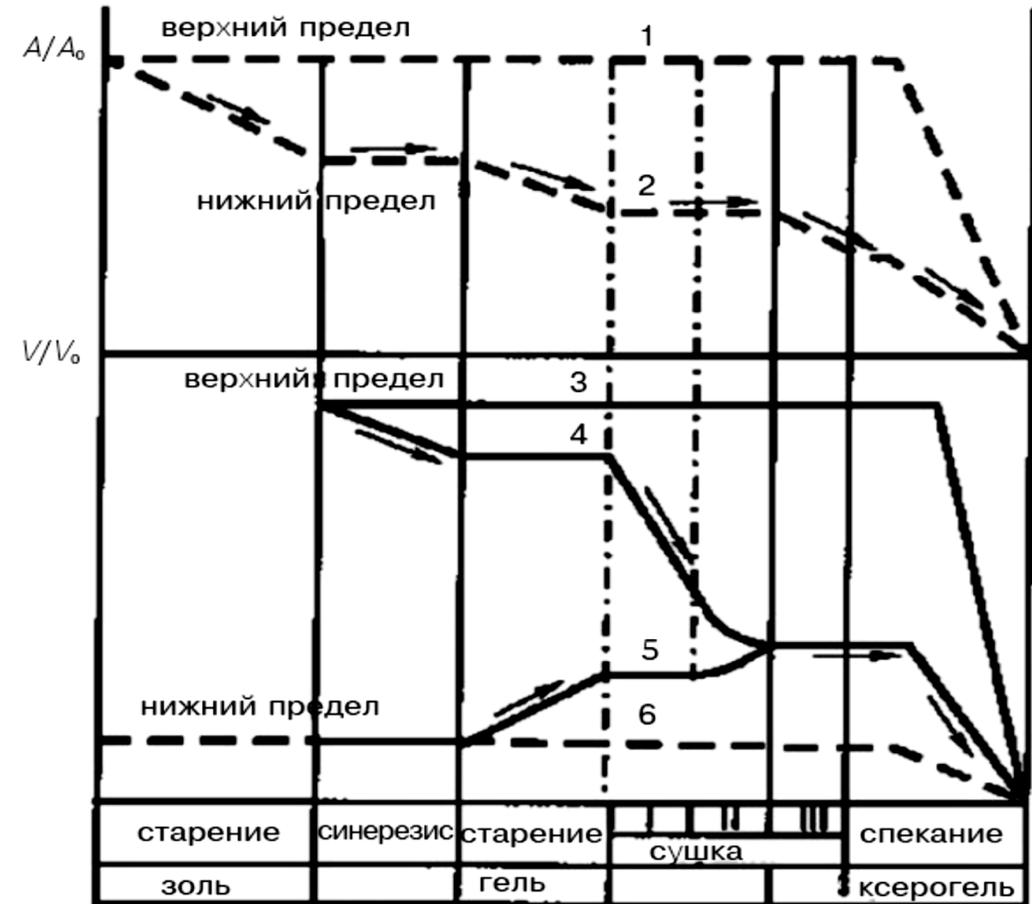


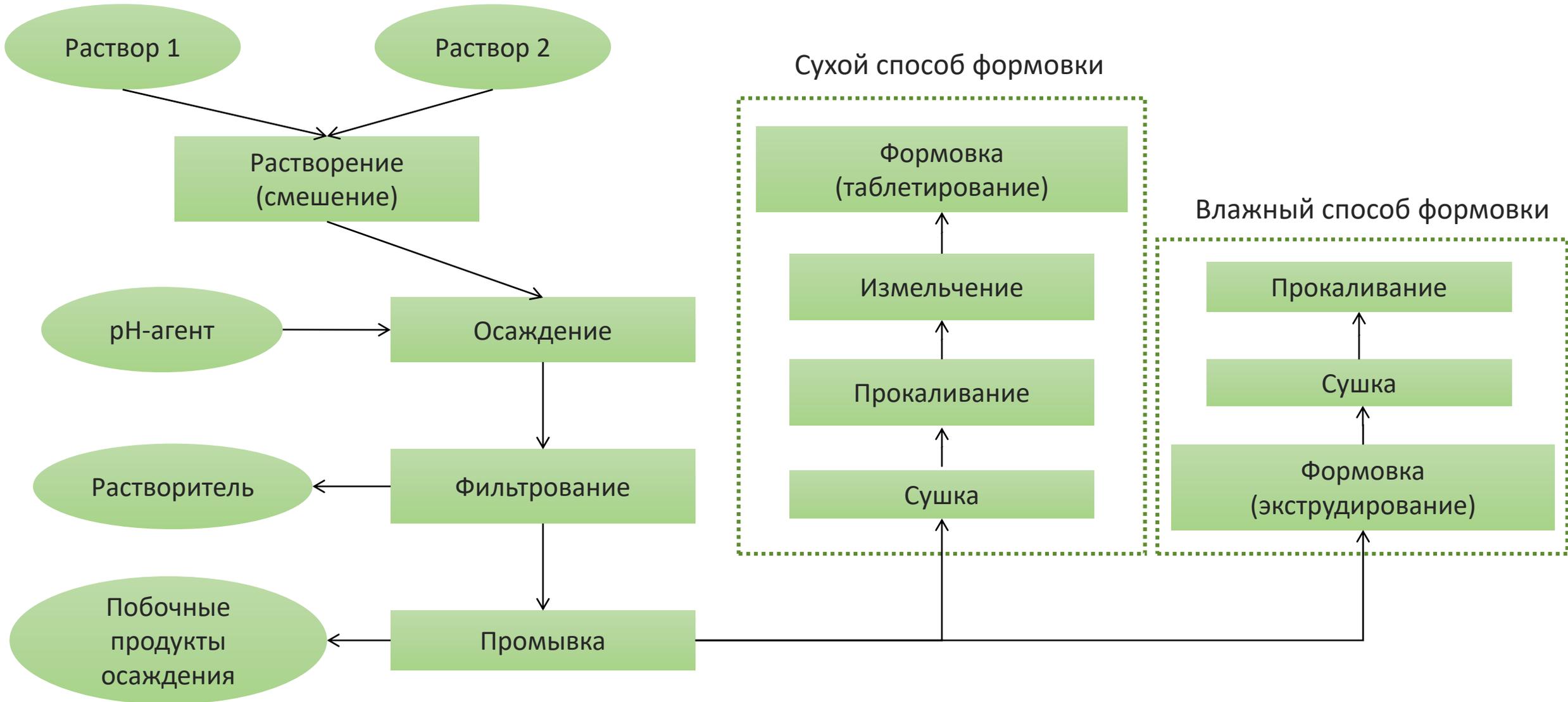
Рис. 19. Схема формирования удельной поверхности  $A/A_0$  (линии 1 и 2) и удельного объема пор  $V/V_0$  (линии 3-6),  $A_0$  и  $V_0$  — предельные значения удельной поверхности и объема пор

**При прокаливании**, вследствие термической диссоциации, получается собственно активное вещество катализатора.

**Условия прокаливания:** *температура, время, среда* – определяют средний диаметр пор и размер поверхности полученной контактной массы.

Прокаливание обычно проводят при температуре, равной или превышающей температуру каталитической реакции.

# Технология производства осажденных катализаторов



**Способы формовки** в значительной степени определяют механическую прочность гранул:

- очень прочные материалы (коагуляция в капле, сушка в распылительной сушилке);
- малопрочные материалы (таблетирование, экструзия и размол);

### ***Сухие способы формовки:***

**1. Таблетирование** проводят на таблеточных машинах под давлением до 30 МПа. Прокаленный катализатор предварительно измельчают до тонкодисперсного состояния. В зависимости от формы матрицы и пуансона получают гранулы в виде цилиндров, колец, седел и т.д. При плохом таблетировании/гранулировании к порошку добавляют связующие материалы, которые должны быть инертными по отношению к катализируемой реакции и стабильными в условиях процесса. Типичные связующие: тальк, графит, жидкое стекло, органические кислоты.

**2. Размол** монолитных катализаторов осуществляют на щековых дробилках и рабочую фракцию отделяют на виброситах или в барабанных сепараторах. Частицы при этом имеют неправильную форму.

**3. Гранулирование** на тарельчатом грануляторе используют при изготовлении контактных масс механическим смешением компонентов.

**Способы формовки** в значительной степени определяют механическую прочность гранул:

- очень прочные материалы (коагуляция в капле, сушка в распылительной сушилке);
- малопрочные материалы (таблетирование, экструзия и размол);

### ***Влажные способы формовки:***

**1. Коагуляцию в капле и сушку в распылительной сушилке** используют для приготовления осажденных катализаторов, в первую очередь, для катализаторов кипящего слоя (получаются сферические высокопрочные гранулы).

**2. Экструзия:** влажный осадок (со связующим) выдавливают в виде шнура из непрерывно действующего шнекового или гидравлического пресса. На выходе формующей головки пресса шнур контактно массы режут вращающимся ножом или натянутой струной.

**3. Вмазывание пасты** в отверстия перфорированной стальной пластины возможно для гранулирования различных осадков и консистенции. После подсушки гранулы выбивают из пластины специальным штампом или выдавливают сжатым воздухом.

## **Требования к исходному сырью и оборудованию:**

1. Постоянство химического и фазового составов:
  - состав исходных составляющих и продолжительность их перемешивания;
  - условия транспортировки и хранения;
2. Отсутствие вредных (для итогового катализатора) примесей:
  - сера, азот и т.п.;
  - содержание микропримесей в технической воде, используемой для растворения, разбавления и промывки;
3. Необходимый размер частиц;
4. Требуемая влажность;
5. Возможно меньшая стоимость;
6. Аппаратура должна быть антикоррозионной, не должна образовывать окалину и т.п.

# Нанесенные катализаторы

---

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

# Нанесенные катализаторы

## Нанесение из жидкой среды

**1 стадия:** носитель помещают в раствор, содержащий соединения активного компонента.

Протекает сорбция из жидкой фазы, крайние случаи:

- **Максимальная сорбция:**

- 2 стадия:** удаление растворителя из пор;

- 3 стадия:** термическая обработка, формирование активного центра.

- **Отсутствие сорбции (пропитка):**

- 2 стадия:** выпаривание растворителя;

- 3 стадия:** обработка, формирование активного центра.

Соответственно, нанесенные катализаторы делят на 2 класса: *сорбционные* и *пропиточные*.

## Нанесение из газовой среды

Метод транспортных реакций – особый вид химического взаимодействия.

# Нанесенные катализаторы

## Способы закрепления предшественника активного компонента

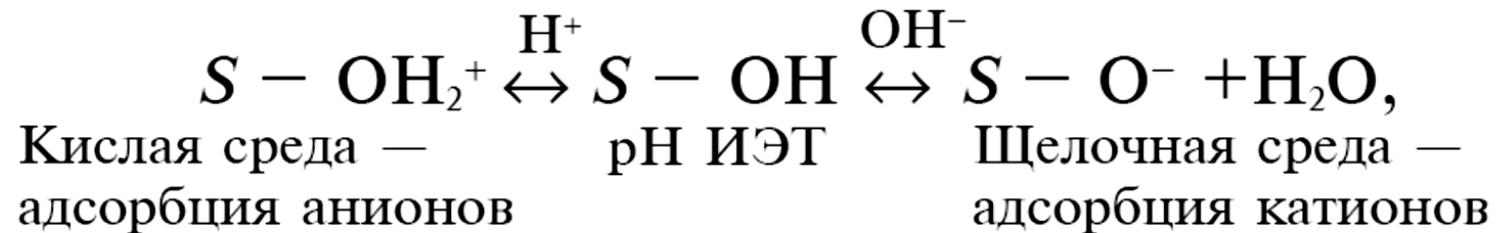
1. Адсорбция в молекулярно-дисперсном состоянии.
2. Ионный (катионный или анионный) обмен с поверхностными функциональными группами.
3. Катионный обмен с поверхностными катионами, входящими в структуру носителя.
4. Химическое взаимодействие: закрепление металлоорганических комплексов при нанесении из неводных или газовой сред.
5. Электрохимическое восстановление металла на поверхности носителя при нанесении в анаэробных (т.е. в отсутствии воздуха) условиях.

# Нанесенные катализаторы

**Обычно используют растворы, содержащие не активные компоненты катализатора, а соединения, которые переходят в активные компоненты при соответствующей обработке, например:**

- *соли, анионы которых можно удалить при термообработке (нитраты, карбонаты, ацетаты и др.);*
- *оксиды (при синтезе металлических катализаторов), которые можно восстановить, например, водородом до Me.*

## Адсорбция из водной среды



где  $S$  — поверхностный катион оксида.

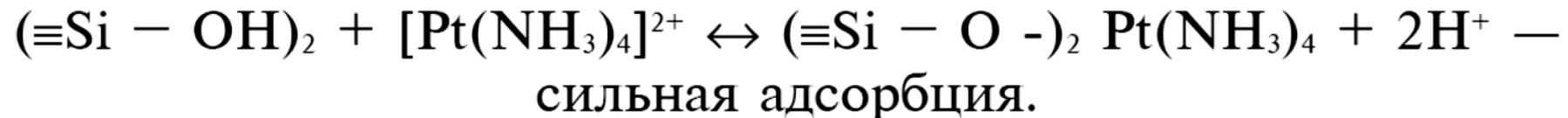
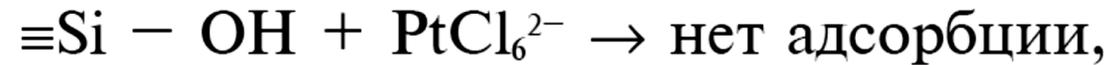
**ИЭТ — изоэлектрическая точка, рН среды, при которой поверхность имеет нулевой заряд, — индивидуальная характеристика носителя**

носитель  
рН ИЭТ

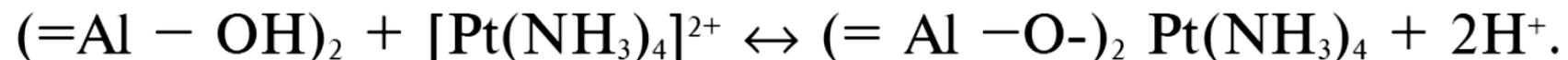
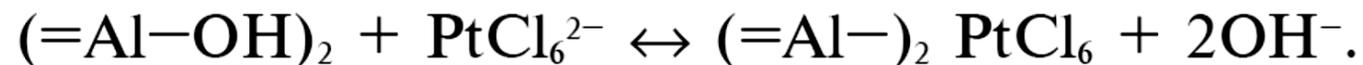
|               |                |                |                         |              |              |
|---------------|----------------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|
| $\text{WO}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{ZnO}$ | $\text{MgO}$ |
| 0,5           | 1 — 2          | 6,0            | 7 — 8                   | 8,2 — 9      | 12,4         |

# Нанесенные катализаторы

**Силикагель – типичный катионообменник – не сорбирует «-»-ионы Pt, но сорбирует «+»-ионы Pt:**



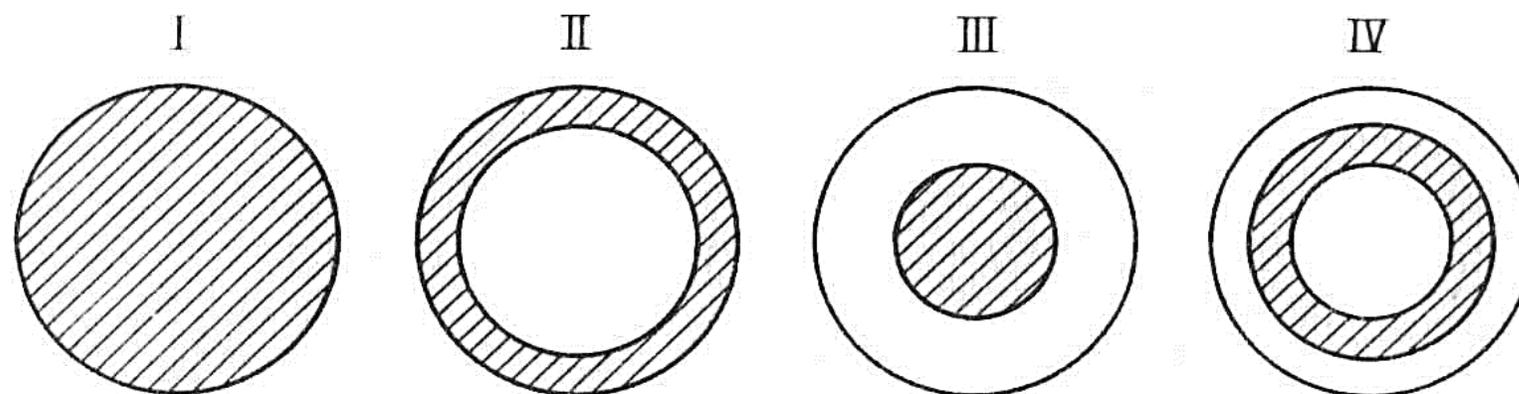
**Оксид алюминия проявляет амфотерные свойства – сорбирует как «-»-ионы Pt, так «+»-ионы Pt, но слабо:**



носитель  
pH ИЭТ

|                 |                  |                  |                                |         |      |
|-----------------|------------------|------------------|--------------------------------|---------|------|
| WO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnO     | MgO  |
| 0,5             | 1 – 2            | 6,0              | 7 – 8                          | 8,2 – 9 | 12,4 |

Оптимальное распределение компонента  
зависит от параметра Тиле и степени  
использования внутренней поверхности  
катализатора



Схематическое изображение распределения нанесенного  
компонента

# Стадия сушки

Если скорость сушки обеспечивает условия лапласовского равновесия – сушка соответствует десорбционной ветви изотермы – вначале влага покидает крупные полости по соседству с газовой фазой, а затем мелкие.

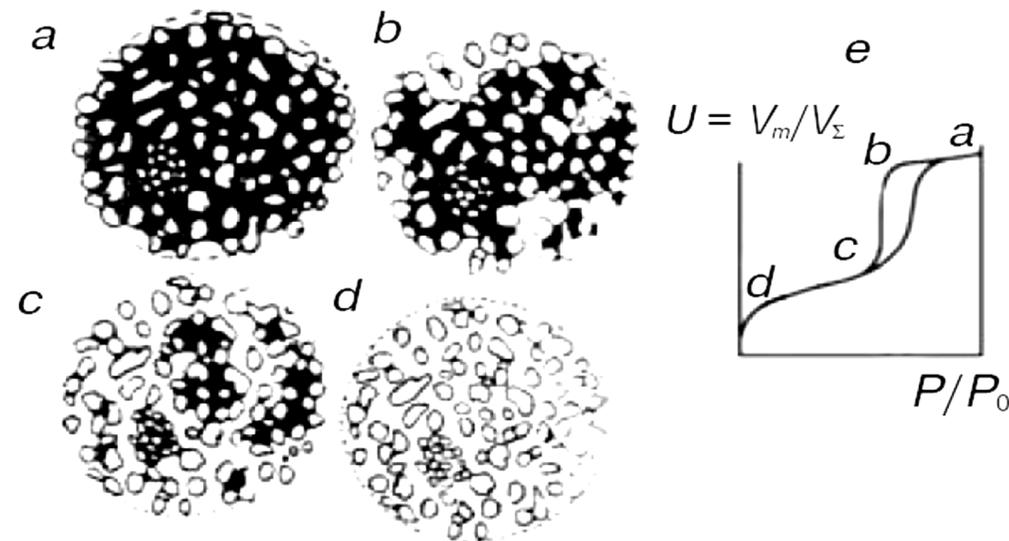


Рис. 12. Распределение жидкой фазы на последовательных (*a, b, c, d*) стадиях сушки пористого тела; *e* — изотерма адсорбции растворителя,  $U = V_m/V_\Sigma$ , — степень заполнения объема пор раствором,  $V_m$  — текущее содержание жидкости,  $V_\Sigma$  — суммарный объем пор, значения  $U$  соответствуют положениям *a, b, c, d* в левой части рисунка

# Стадия сушки (слабая сорбция)

Для нанесенных катализаторов в случае малой сорбции распределение компонентов отвечает законам поверхностно-капиллярных явлений: Чем быстрее протекает сушка – тем более неравномерно распределение компонентов по радиусу зерна

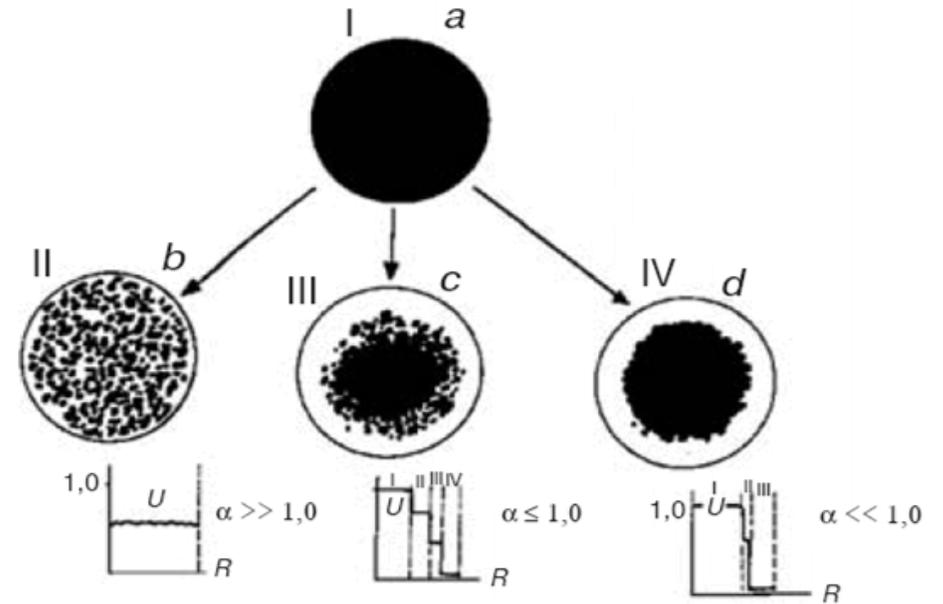


Рис. 13. Характерные профили распределения жидкой фазы в однороднопористых носителях при различных режимах сушки: *a* – исходное положение (все пористое пространство заполнено жидкой фазой, которая показана черным); *b* – распределение в режиме медленной, *d* – быстрой, *c* – промежуточной скорости сушки; внизу схематично показано распределение жидкой фазы по радиусу гранулы  $R$  пористого тела зерна и характерные зоны с разным влагосодержанием,  $U$  – степень заполнения объема пор жидкой фазой, которая может изменяться от 1 до 0.

# Стадия пропитки (сильная сорбция)

При сильной сорбции, по мере перемещения внутрь объема носителя (при пропитке) раствор обедняется сорбирующимся компонентом – возникает неравномерность распределения.

Выравнивание концентрации за счет диффузии протекает очень медленно.

**Решение: предварительное или совместное введение сорбентов-конкурентов**

## Пропитка зернистого носителя в общем случае состоит из следующих стадий:

эвакуация газа из  
пор носителя

обработка носителя  
раствором

удаление избытка  
раствора

сушка и  
прокаливание

# Носители для катализаторов

---

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

# Функции носителей для катализаторов

---

До середины 20 в.

Носители – это инертная подложка, служащая для:

- Создания высокодисперсного состояния активного компонента, состоящего из дорогостоящих элементов;
- Получения гранул катализатора с высокой механической прочностью по сравнению с прочностью массивного активного компонента.

После середины 20 в.

Носитель может и должен рассматриваться как активная часть каталитической системы.

# Функции носителей для катализаторов

1. Н. обеспечивает высокую дисперсность и равномерность распределения активного компонента на поверхности .
2. Н. играет значительную роль в отводе от металлической частицы тепла, выделяемого в результате химической реакции.
3. Н. может изменять каталитические свойства Me-частиц за счет химического взаимодействия с ними (т.н. «*эффект сильного взаимодействия металл-носитель*»).
4. Пористая структура Н. обеспечивает транспорт молекул реагентов к активному компоненту.
5. Геометрическая форма Н. обеспечивает необходимые ГДМ-характеристики слоя катализатора.



**Основное отличие нанесенных Me-катализаторов от массивных Me-катализаторов – в их стоимости!!!**

**Основная задача приготовления:** *используя минимальное количество активного компонента, добиться максимального каталитического эффекта.*

# Носители катализаторов



Для **Me-катализаторов** носители необходимы, т.к. малые металлические частицы являются термически и химически неустойчивыми – происходит спекание и превращение Me-частиц.

## Носители должны быть:

- Термически устойчивыми;
- Химически инертными;
- Обладать высокоразвитой поверхностью;
- Обладать высокой адсорбционно-десорбционной способностью;
- Быть по возможности избирательными в процессах адсорбции-десорбции и диффузии веществ;
- Обладать высокой механической прочностью.

# Примеры носителей катализаторов

## Реакции нанесенных катализаторов:

- Гидрирование-дегидрирование – *Ru, Pd, Pt, Ni*;
- Ароматизация – *Pt*;
- Изомеризация двойной связи – *Pd*;
- Скелетная изомеризация – *Pt*;
- Гидрогенолиз связей C-C, C-O, C-S, C-N – *Pt, Pd, Re, Mo, Ru, Os, Rh*;
- Гидрирование CO - *Fe, Co, Ru*;

| Носитель  | Каталитически активная фаза         | Процессы                        |
|---|-------------------------------------|---------------------------------|
| γ-оксид алюминия  | CoMoS, NiMoS, NiWS                  | Гидроочистка                    |
|   | Pt, Pt-Re                           | Риформинг                       |
|   | Pt, Rh, Pd                          | Очистка выхлопных газов         |
|   | Cu-ZnO                              | Синтез метанола                 |
|   | Cu-ZnO                              | Реакция конверсии водяного газа |
|   | Ni                                  | Конверсия с водяным паром       |
|   | TiO <sub>2</sub>                    | Дегидратация                    |
|   | Pt, Rh, Pd, Ru                      | Гидрирование                    |
|   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt | Дегидрирование                  |
|   | Pd                                  | Дегидрохлорирование             |
| η-оксид алюминия  | CuCl <sub>2</sub>                   | Оксихлорирование                |
| α-оксид алюминия  | Pt                                  | Риформинг, изомеризация         |
|   | Ni                                  | Конверсия с водяным паром       |
| Кремнезем, SiO <sub>2</sub>   | Ag                                  | Эпоксидирование                 |
|   | CrO <sub>x</sub>                    | Полимеризация                   |
|   | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>      | Гидратация                      |
| Оксид титана, TiO <sub>2</sub>  | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>       | Оксидирование                   |
|   | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>       | Удаление NO <sub>x</sub>        |
| Активированный уголь<br>а также оксиды магния,<br>циркония, цинка, карбид<br>кремния, цеолиты | Pd, Pt                              | Гидрирование                    |

# Носители катализаторов

## Основные факторы, определяющие активность нанесенных катализаторов:

1. Химический состав активного компонента (тип хим. элемента, примеси Me и не-Me);
2. Структура активных центров на поверхности (влияние ближайшего окружения на химические свойства);
3. Характер взаимодействия реагирующих молекул с поверхностью металла (поверхностные структуры, образующиеся при хемосорбции, их реакционная способность).

# Гидроксид и другие соединения кремния

---

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

## Пористые кремнезёмы

*Аэросил или белая сажа.*

*Силохром* получают путем агрегирования аэросила. *Силохром* характеризуется высокой чистотой, низкой механической прочностью. Характерный размер удельной поверхности 60–120 м<sup>2</sup>/г. Применяется в качестве сорбента в хроматографии, наполнителя резин, катализе.

*Силикагель* в сравнении с силохромом обладает меньшей чистотой, однако может обладать чрезвычайно развитой поверхностью: до 320 м<sup>2</sup>/г.

*Кремниевый аэрогель* приблизительно на 99,8 % состоит из воздуха, может иметь плотность до 1,9 кг/м<sup>3</sup> (всего в 1,5 раза больше плотности воздуха).

# Силикагель

**Силикагель** представляет собой высушенный гель кремниевой кислоты пористого строения с сильно развитой внутренней поверхностью. Является слабой кислотой.

**Силикагель** имеет значительную каталитическую активность в тех случаях, когда реакция сопровождается **образованием или потреблением воды**:

- реакции этерификации;
- превращение ароматических галоидпроизводных в соответствующие фенолы и т.д.

**Силикагель** используется как носитель для следующих металлов: Pt, Pd, Ni и др.

Для реакций (**не выше 200-220 °С**):

- окисления,
- гидратации,
- гидрирования,
- полимеризации,
- конденсации.

Как адсорбент **силикагель** применяют для осушки воздуха, углекислого газа, водорода, кислорода, азота, хлора, паров бензина, бензола, эфира, ацетона и других газов. Также - для осушки жидкостей, плохо растворимых в воде.



### **Выпускают:**

- шарики;
- таблетки
- кусочки неправильной формы;

Размеры зерен - от 0,1 до 7,0 мм.

### **Классификация по среднему радиусу пор:**

- Крупнопористые (>5 нм) – идут на приготовление катализаторов;
- Среднепористые (1,5-5 нм)
- Мелкопористые (1,0-1,5 нм)

Для обозначения используют буквенные сочетания:

- КСК — крупный силикагель крупнопористый,
- КСС — крупный силикагель среднепористый,
- МСМ — мелкий силикагель мелкопористый и т. п.

Средние фракции силикагелей называют шихтой и обозначают соответственно как ШСК, ШСС и ШСМ. Гранулированный мелкопористый силикагель содержит 4—10%  $Al_2O_3$  в качестве добавки, предупреждающей растрескивание его гранул.

# Силикагель



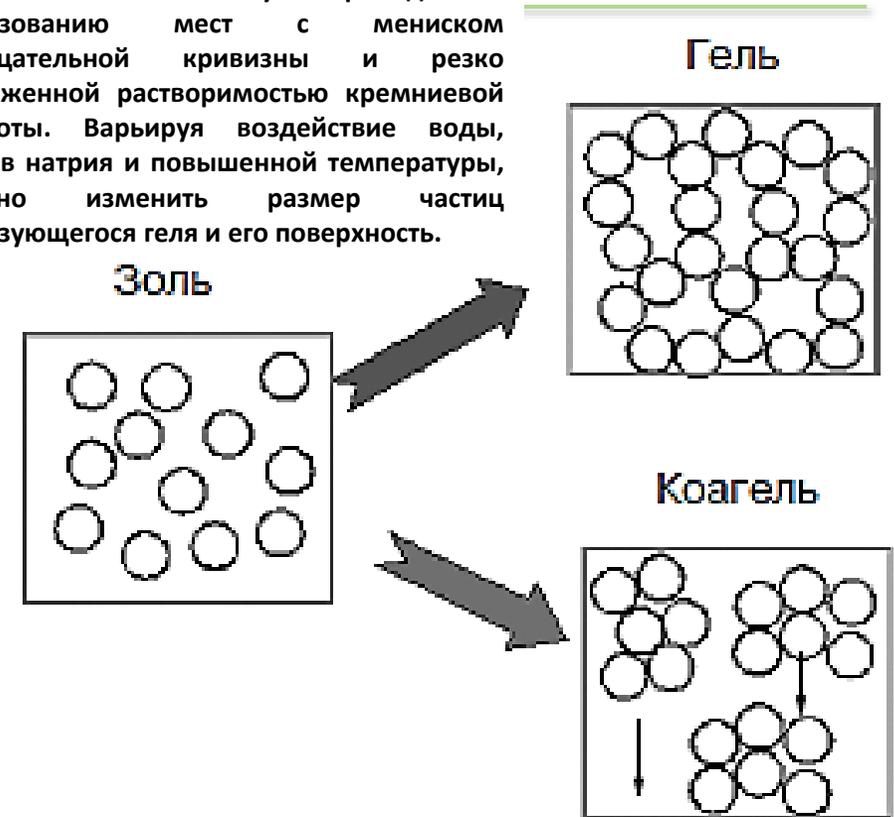
**Характеристики относительно легко поддаются модификации под конкретные нужды:**

- Объем пор -  $0,3-1,2 \text{ см}^3 / \text{г}$
- удельная поверхность -  $300-750 \text{ м}^2 / \text{г}$
- Гравиметрическая (кажущаяся) плотность для мелкопористых силикагелей –  $0,7-0,8 \text{ г/см}^3$ , для крупнопористых -  $0,4 - 0,5 \text{ г/см}^3$
- Наименьший диаметр пор – 4-8 нм;
- Характерные размеры пор – 7-40 нм;

**Этапы приготовления:**

1. Получение золя кремневой кислоты,
2. Застудневание золя,
3. Созревание геля,
4. Синерезис геля,
5. Промывка геля,
6. Сушка геля.

Соприкосновение глобул приводит к образованию мест с мениском отрицательной кривизны и резко пониженной растворимостью кремниевой кислоты. Варьируя воздействие воды, ионов натрия и повышенной температуры, можно изменить размер частиц образующегося геля и его поверхность.

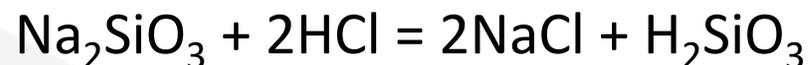


**Рис.3. Схематическое изображение образования геля и коагеля из золя**

## Золь кремневой кислоты получают (при pH > 5—6 )

### В промышленности

- взаимодействием щелочного силиката с кислотами или кислыми солями



Образующийся «студень» дробят в струе на крупные капли.

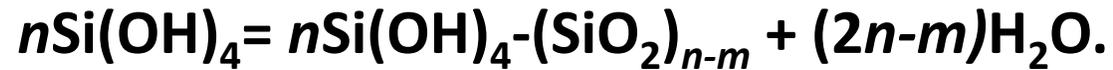
- из растворимого стекла действием на него серной кислоты.



### В лаборатории

- гидролизом четыреххлористого кремния – проходит через стадию образования аморфного порошка (ксерогеля), которые требуют пластификации и формовки;
- омылением метилового или этилового эфиров кремневой кислоты;
- окислением силана  $\text{SiH}_4$  озоном в водном растворе;
- электролизом щелочных силикатов;
- пропусканием водного раствора силиката натрия через колонку, заполненную катионитом в водородной форме;

Простые кремниевые кислоты конденсируются до поликремневых кислот, молекулярный вес которых постепенно увеличивается – образуется **коллоидный раствор (золь)**:



Размер первичных частиц – 2-20 нм.

С увеличением числа частиц и возникновением прочных связей между ними образуется жесткий кремнекислородный каркас. Размер пор и их объем определяется размером частиц и плотностью их упаковки.

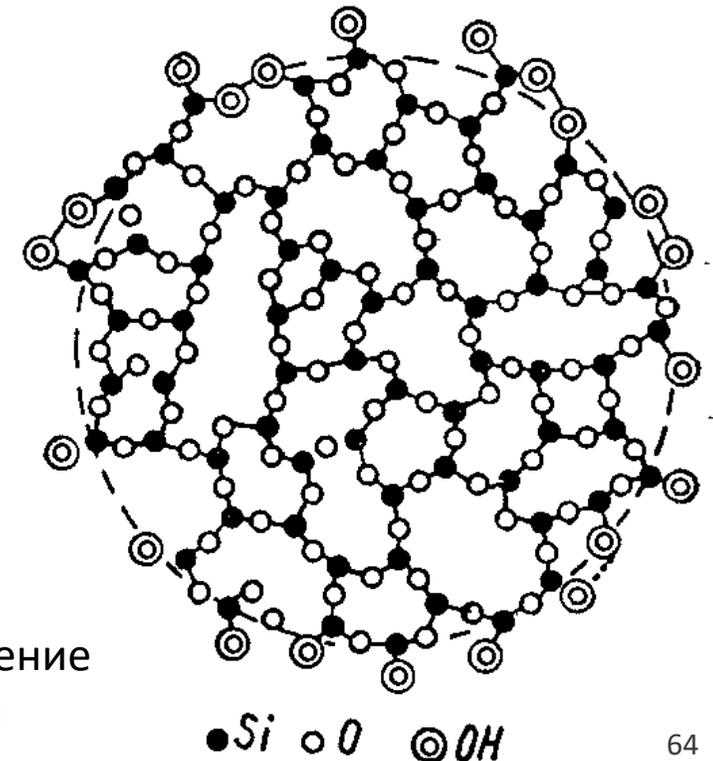


Рисунок – Схематическое строение глобул скелета силикагеля

## *Качественные характеристики*

**Адсорбционные и химические свойства силикагелей существенно зависят от наличия на их поверхности групп ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ), находящихся на расстоянии 0,5 нм друг от друга. Активность конкретной партии силикагеля зависит от числа и активности таких центров. В активном адсорбенте, то есть таком, из которого удалена адсорбированная на его поверхности вода, многие центры будут активны. Такая активация происходит при нагревании геля до 150—200 °С.**

Активные центры взаимодействуют с полярными растворёнными веществами, главным образом, за счёт образования водородных связей.

При нагревании до более высокой температуры в интервале 200—400 °С активность теряется в результате образования связей  $n(\text{Si}-\text{O})$ , происходящих с обратимым отщеплением воды.

**При нагревании выше 400 °С размер поверхности силикагеля необратимо уменьшается.**

В лаборатории регенерацию силикагеля (как адсорбента) проводят в сушильном шкафу при нагревании до 150—170 °С в течение 3-4 часов.

## ***На пористую структуру силикагеля влияют:***

- 1. pH при получении и промывки гидрогеля:** с ростом pH удельная поверхность снижается, а объем пор возрастает.
- 2. Изменение глубины старения геля,** полученного в нейтральной среде, при помощи стабилизирующих агентов.
- 3. Пропитка гидрогеля** минеральными кислотами перед сушкой.
- 4. Замена интермицеллярной воды** органическими жидкостями.
- 5. Гидротермальная обработка гидрогеля** кремниевой кислоты в автоклаве.
- 6. Прокалка ксерогеля** в присутствии водяных паров или минерализаторов.

## ***Основные преимущества:***

1. Возможность в широких пределах регулировать пористую структуру.
2. Негорючесть.

## ***Основные недостатки:***

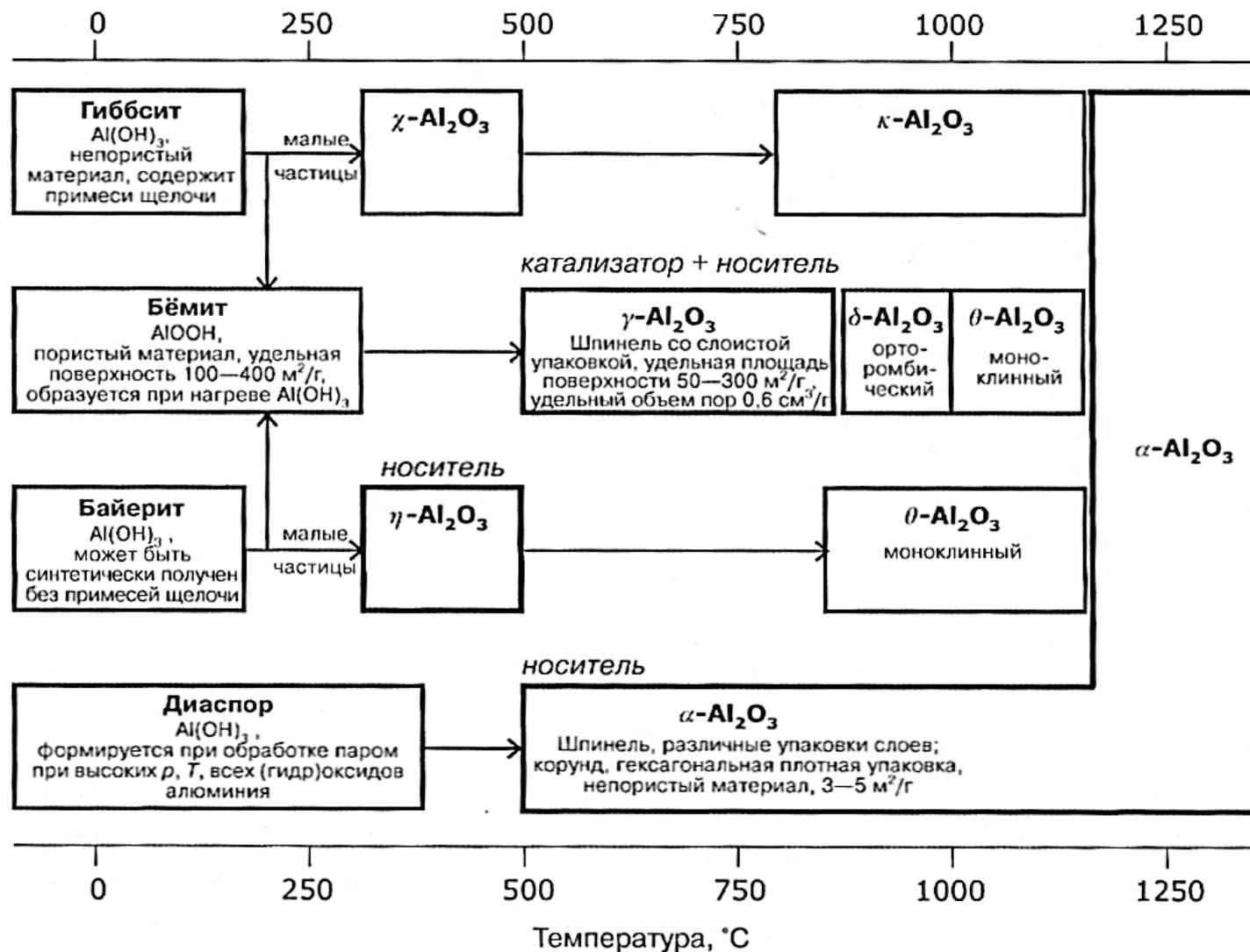
- **Малая термическая стабильность;**
- **Склонность к образованию летучих гидроксидов в атмосфере водяного пара (т.е., по сути, неинертность).**

# Оксиды алюминия

---

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

# Оксид алюминия



Чем выше температура,  
тем более термически  
устойчивая модификация  
получается

Рис. 5.25. Оксид алюминия существует в разнообразных формах. В качестве носителя наиболее часто используется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

## Основные преимущества активных оксидов алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где $0 < n < 0,6$ )

- высокая термическая устойчивость;
- высокая механическая прочность;
- стойкость к воздействию капельной влаги;
- многообразие химических свойств.

*Наличие той или иной модификации зависит от:*

- кристаллической модификации исходного гидроксида и его химического состава:
  - тригидратная форма: гиббсит, байерит, нордстрандит;
  - моногидратная форма: диаспор, окристаллизованный бемит, псевдобемит;
- наличия в исходном гидроксиде оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов,
- условий термической обработки,
- остаточного содержания влаги в оксиде.

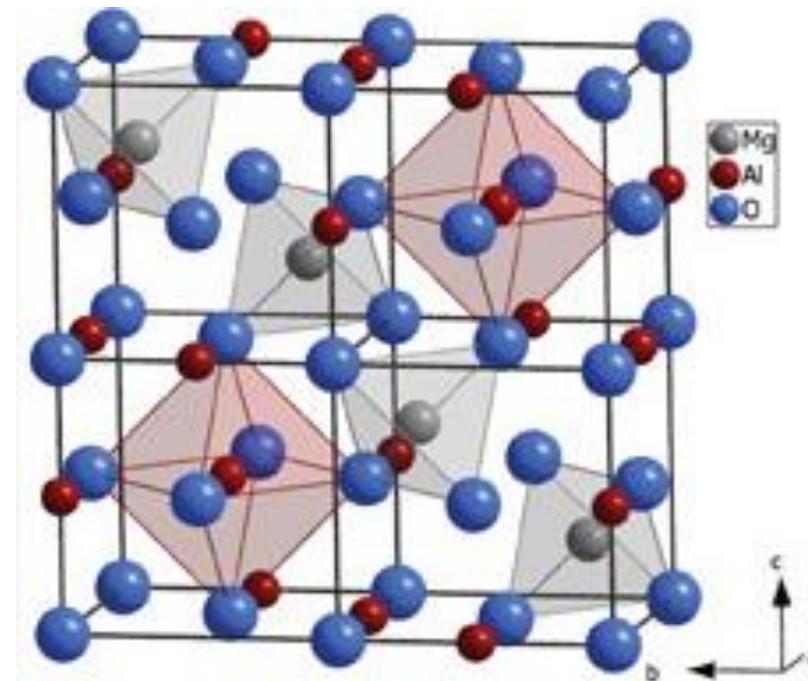
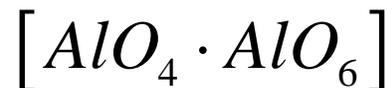
# Оксид алюминия

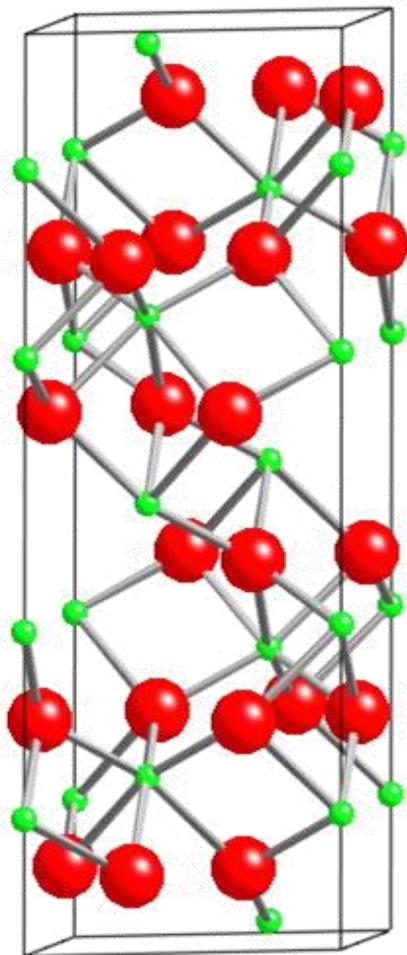
## Характеристики $\gamma$ -оксида алюминия (аморфного)

- Поры - щелевидные или бутылкообразные
- Размеры первичных кристаллических частиц – 3-8 нм
- Форма выпуска – шары и цилиндры
- Характеристический размер гранул – 2,5-7 мм
- Удельная поверхность – 170-220 м<sup>2</sup>/г
- Суммарный объем пор – 0,6-1,0 см<sup>3</sup>/г
- Пористость 50-70 %;
- Средний радиус пор – 3-10 нм
- Кажущаяся плотность – 500-900 кг/м<sup>3</sup>

$\gamma$ -оксид алюминия имеет структуру нестехиометрической (неупорядоченной) шпинели – дефицитная по катионам, содержит много пространственных дефектов – отсюда высокая удельная поверхность и прочность.

С точки зрения теории катализа полиэдрами максимальной активностью будут обладать катализаторы с максимальным содержанием ансамблей полиэдров – (тетраэдр+октаэдр).





Структура  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (зеленый атом – алюминий, красный атом - кислород)

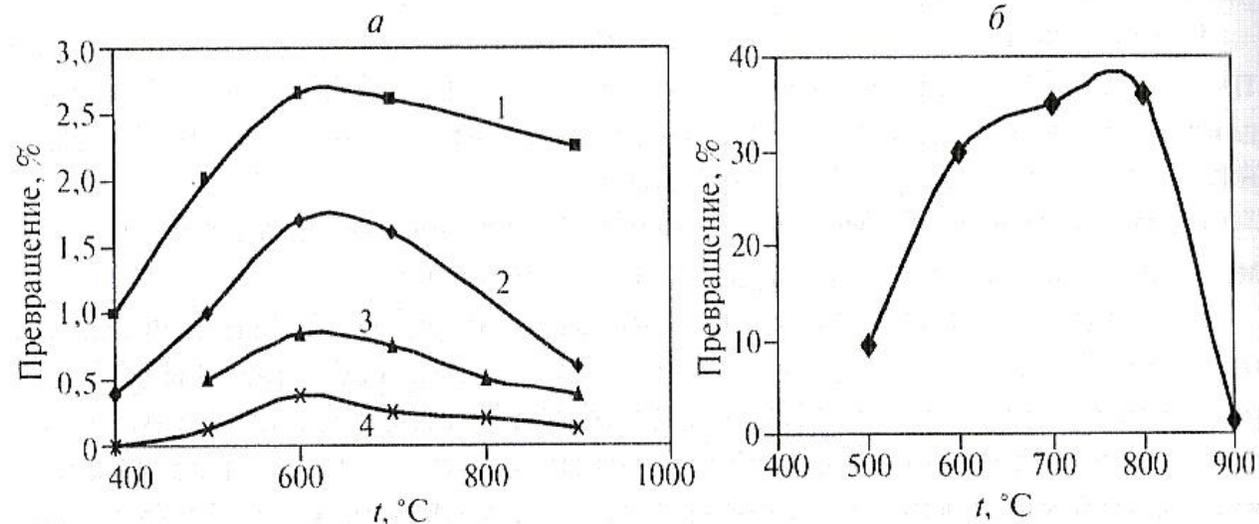
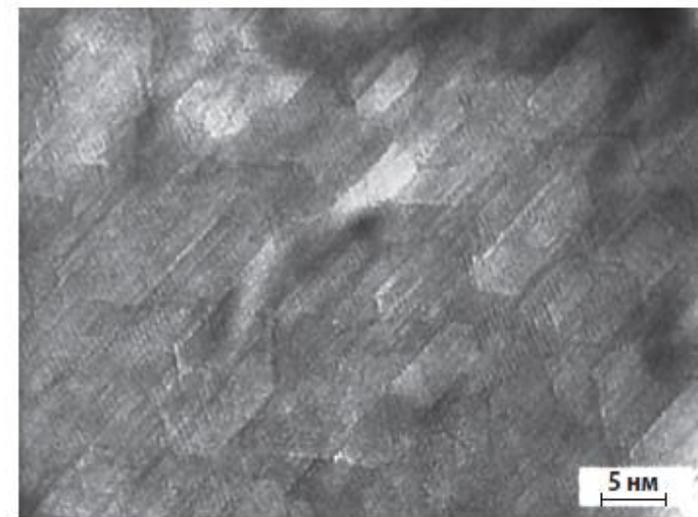


Рис.7.3. Влияние температуры предварительного прогрева оксидов алюминия на активность полученных модификаций в реакциях: *a* — деструктивной изомеризации пентен-1 при 663 К (1, 2 — при объемной скорости подачи сырья  $\nu = 1,6 \cdot 10^{-6}$  и 3, 4 при  $\nu = 8,0 \cdot 10^{-6}$  моль/с), где 1, 2 — данные, полученные для  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 3, 4 — для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; *b* — изомеризация циклогексена

# Оксид алюминия

Активный оксид алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) нашел широкое применение в таких процессах нефтепереработки, как риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг, где используют катализаторы, содержащие до 80 – 99 %  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Сам является катализатором, например, для Клаус-процесса, алкилирования фенола, дегидратации муравьиной кислоты.

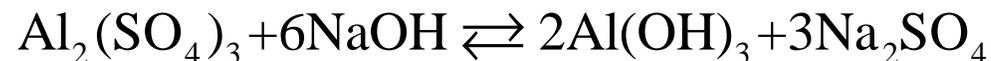


Микрофотография частицы ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), полученного из бёмита; развитая плоскость

# Оксид алюминия

## Способ получения

- переосаждение глинозема или гидролиз алкоголятов Al – получение гидроксида алюминия заданной структуры (псевдобёмита).



- Фильтрование осадка;
- Промывка осадка;
- (Формование)/(Пластификация соляной или азотной кислотой – получение сферического катализатора);
- Прокаливание/сушка (иначе получаются малопрочные гранулы);
- Измельчение;
- Таблетирование/экструдирование.

**Возможные примеси** при производстве из гиббсита, % (масс.):

$\text{Na}_2\text{O}$  — 0,1—0,6;  $\text{SiO}_2$  — 0,1—1,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,1 —1,0

Оксид легко формуется. **Термостабильность может быть повышена за счет введения «промоторов», например, оксида лантана.**

# Оксид алюминия

***Поверхность  $\gamma$ -оксида алюминия может проявлять свойства:***

- Донора протона (бренстедовская кислота);
- Акцептора протона (бренстедовское основание);
- Акцептора электронов (льюисовская кислота).

***В растворах  $\gamma$ -оксид алюминия имеет поверхности формально:***

- Отрицательного заряда (при высоких pH)
- Положительного заряда (при низких pH), а значит **может сорбировать каталитические группы различного заряда (состава и свойств).**

# Оксиды алюминия

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – корунд, наиболее устойчивая форма оксида алюминия.

Получают обжигом гидроксида Al ( $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ ) при температурах до 1200 °С, содержит примеси  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$

Кристаллографически упорядочен, имеет нанопористую структуру, пористость 5-25 %, удельная поверхность – 1-10 м<sup>2</sup>/г, насыпная плотность 750 кг/м<sup>3</sup>, удельный объем пор – 0,55 см<sup>3</sup>/г, преобладающий размер пор 1000 нм.

Обладает повышенной термической стабильностью (до 2000 °С) и крайне малой удельной поверхностью, механически прочен, теплопроводен, стоек к воздействию кислот и щелочей.

Используется в высокотемпературных процессах, например, конверсии с водяным паром, а также, синтеза формальдегида (на Ag), в качестве инертного носителя и утяжелителя катализаторов крекинга.



# Оксиды алюминия

$\eta$ - $Al_2O_3$  – аморфный, пористая структура, имеет в своей структуре в 1,4 раза больше  $[Al_2O_3]$ -тетраэдров, чем в гамма-оксиде, поэтому активнее, однако – малая термическая и механическая прочность.



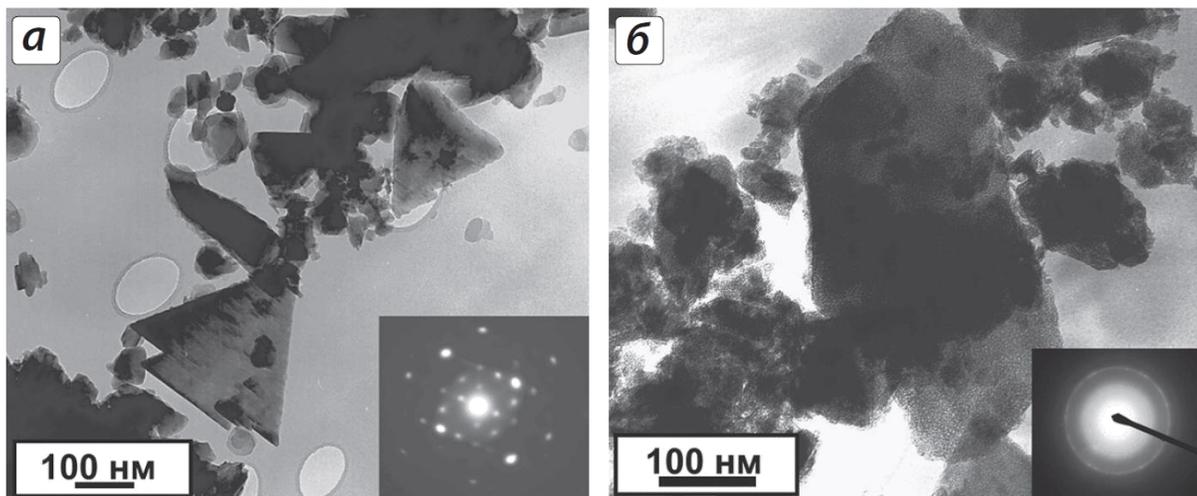


Рис. 11. Электронно-микроскопические снимки (600 °С): *a* — η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
*б* — χ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

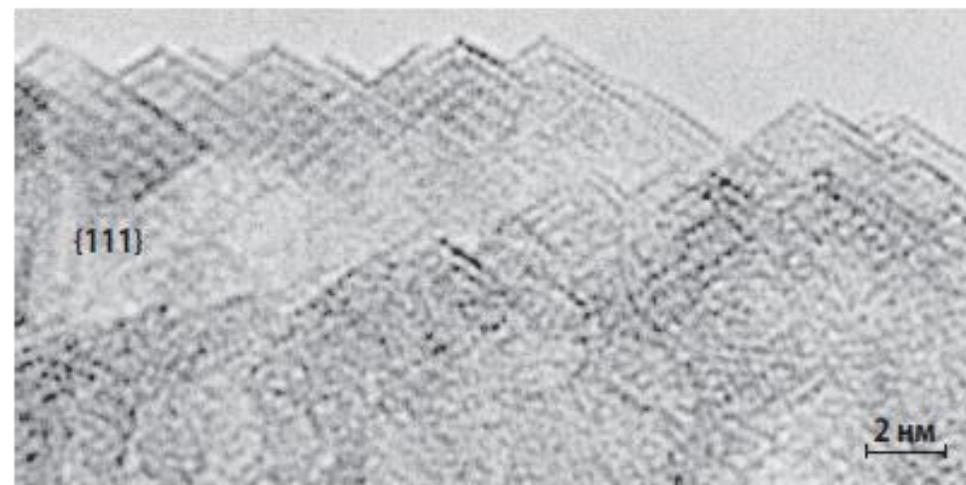


Рис. 12. Микрофотография частицы η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; развитая плоскость [111]

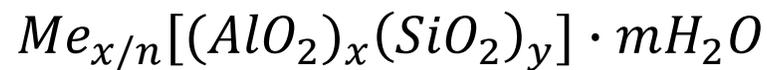
# Цеолиты

---

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

# Цеолиты

Общая формула может быть представлена в виде:



где  $n$  – валентность катиона металла,  $y/x$  – соотношение числа молей оксида кремния и оксида алюминия,  $m$  – число молей воды. Величина  $y/x$  значительной степени определяет структуру и свойства цеолитов. В цеолите типа А  $y/x$  близко к 2; в X – от 2,2 до 3; в Y – от 3,1 до 5,0.

Для каталитических процессов используют цеолиты с  $y/x=2,8 - 6$ .

$Me$  – Na, Ca и другие.

$[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$  – **содалитовая ячейка**.

Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов.



## Реакции:

- крекинг,
- гидрокрекинг,
- изомеризация,
- алкилирование,
- гидрирование,
- дегидрирование,
- окисление

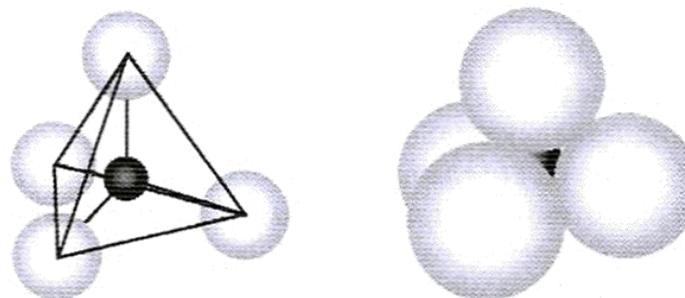


Рис. 5.29. Тетраэдры  $\text{SiO}_4$  представляют основной строительный блок цеолитов

Сочетание четко определенной системы пор и четко определенных внедренных активных центров делает **цеолиты схожими с энзимами.**

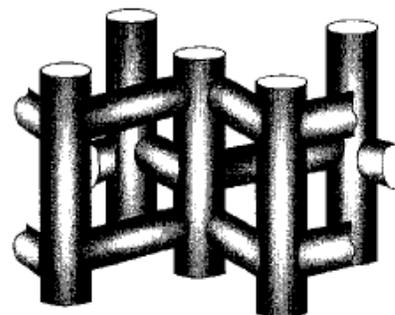
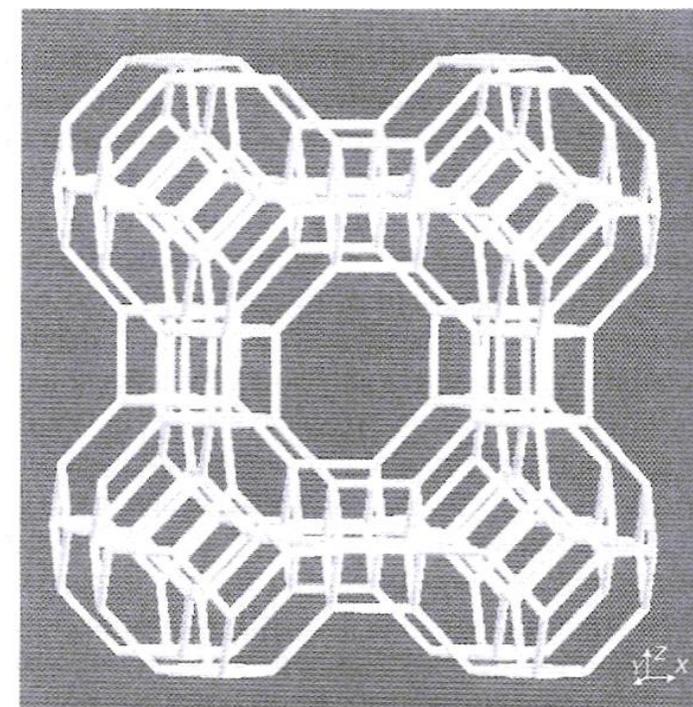
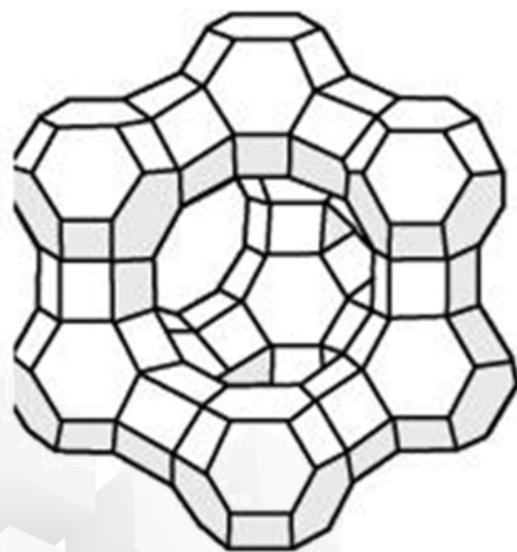


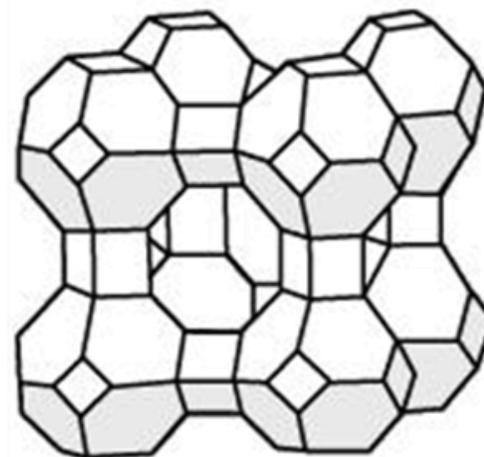
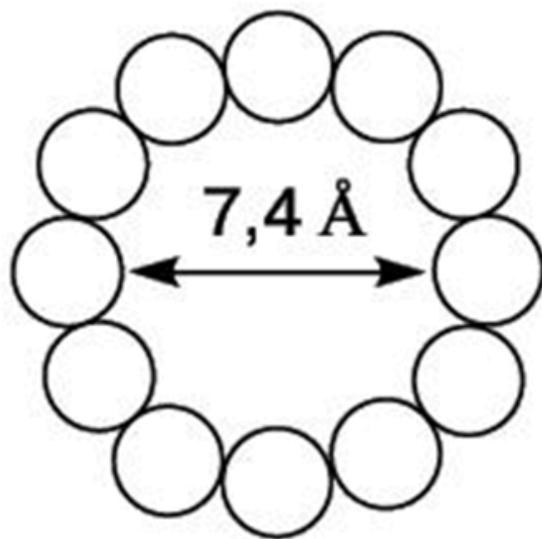
Рис. 5.30. Пример структуры цеолита. Каждый угол содержит ион Si или Al с ионами O между ними (середины связывающих линий). Приведенная структура представляет собой комбинацию из четырех-, шести- и восьмиугольных колец





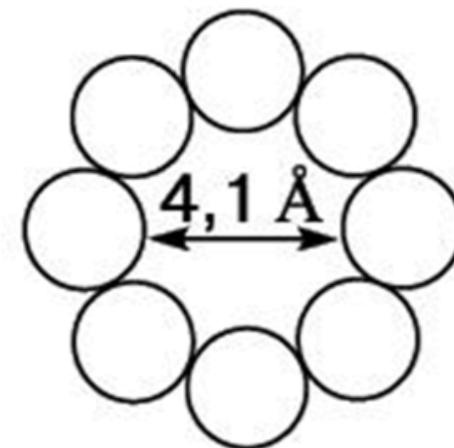
*Цеолит Y*

Кольцо из  
12 атомов



*Цеолит A*

Кольцо из  
8 атомов



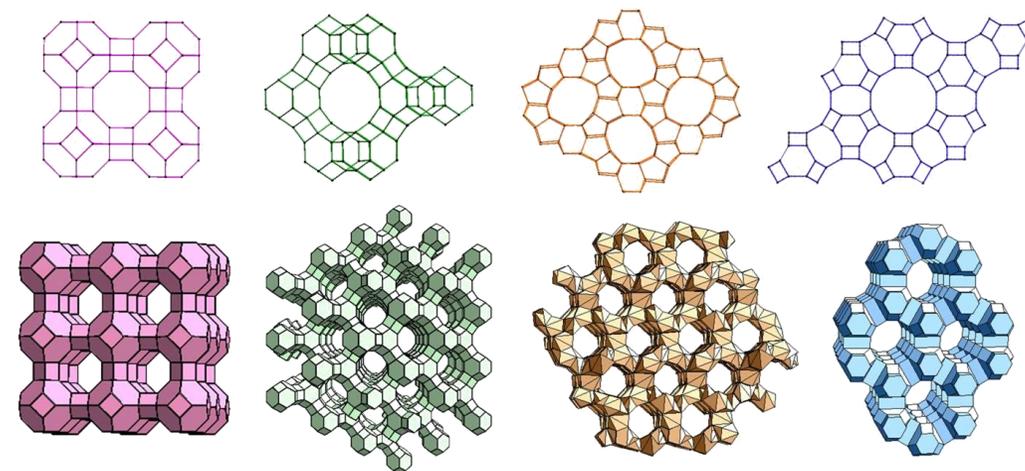
## *Преимущества*

- термически стабильны
- устойчивы к контактным ядам (сернистые и азотсодержащие соединения, металлы)
- не вызывают коррозии аппаратуры
- развитая поверхность (до 800 м<sup>2</sup>/г)
- способность к катионообмену
- высокая механическая прочность
- кислотная активность
- микропористость
- нетоксичность
- **строго регулярная (однородная) структура пор и каналов между порами**
- **гибкость свойств при изготовлении**

Цеолиты отличаются строго регулярной структурой пор, заполненных в обычных температурных условиях молекулами воды. При осторожном нагревании цеолиты выделяют водяной пар, при этом сами не разрушаются.

Скелет цеолитов имеет каркасную структуру с относительно большими сотообразными полостями, которые сообщаются окнами малых размеров, так что все полости связаны между собой.

Для каждого типа цеолита сечения пор и их входные отверстия имеют молекулярные размеры и являются строго постоянными. Это позволяет достичь высокой селективности катализатора.



### **Стадии приготовления:**

1. Приготовление рабочих растворов (кремнезема, алюмината натрия, NaOH, ROH и др.)
2. Осаждение алюмосиликагидрогеля
3. Кристаллизация гидрогелей в щелочной среде
4. Промывка
5. Формовка
6. термообработка

Цеолиты классифицируются по размеру полостей и каналов (А, Х, Y и т.д., который в свою очередь зависит от модуля - соотношения  $x/y$ ), по входящему в состав Me (Na, Ca и т.д.): NaX, NaY, CaX, CaY и т.д.

| Название    | Трехбуквенный код | Тип каналов   | Диаметр каналов или окон, нм | Объем пор, мл/г | Отношение Si/Al |
|-------------|-------------------|---|------------------------------|-----------------|-----------------|
| Цеолит А    | LTA               | Трехмерные каналы, полости соединены окнами, кубическая структура   | 0,45                         | 0,30            | 1               |
| Цеолит X    | FAU               | Трехмерные каналы, полости соединены окнами, тетрагональная структура   | 0,75                         | 0,35            | 1—1,5           |
| Цеолит Y    | FAU               | Трехмерные каналы, полости соединены окнами, тетрагональная структура   | 0,75                         | 0,35            | $\geq 2,5$      |
| Морденит    | MOR               | Одномерные каналы, прямолинейные параллельные каналы двух типов   | 0,70; 0,65                   | 0,20            | $\geq 5$        |
| Цеолит L    | LTL               | Одномерные каналы, прямолинейные каналы одного типа   |                              |                 |                 |
| ZSM-5       | MFI               | Двумерные каналы, каналы одного типа прямолинейные, а другого — синусоидальные, каналы разных типов взаимно перпендикулярны | 0,55                         | 0,15            | $\geq 10$       |
| Цеолит Бета | BEA               | Трехмерные каналы, каналы двух типов прямолинейные, каналы третьего типа — синусоидальные, каналы взаимно перпендикулярны   | 0,76; 0,64                   | 0,25            | $\geq 5$        |

Сначала получают цеолит с модулями 0,5-1,0 – затем модуль модифицируют с помощью ЭДТА.

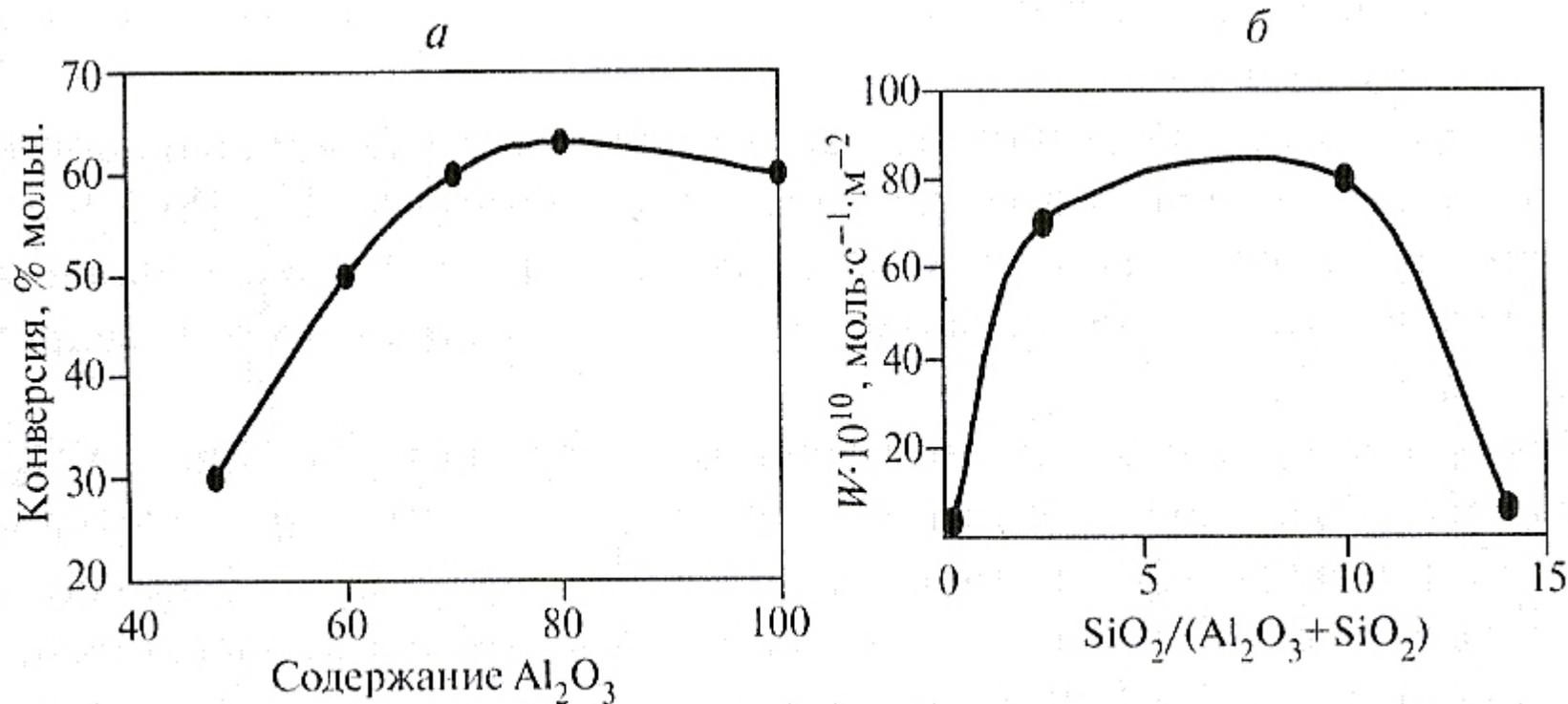


Рис. 7.8. Влияние величины модуля  $M$  на выходы продуктов при крекинге изопропилбензола (а) и изомеризации *цис*-бутен-2 (б) (К. В. Топчиева, Я. И. Зельцер)

# Цеолиты

## Использование:

- как адсорбенты – при разделении, очистке, осушке (например, до 25 % воды)
- как ионообменники – при промышленной отмывке от кальция и магния, для смягчения воды, иногда в парфюмерии и бытовой химии;
- как катализаторы – селективны по отношению к размеру молекул:

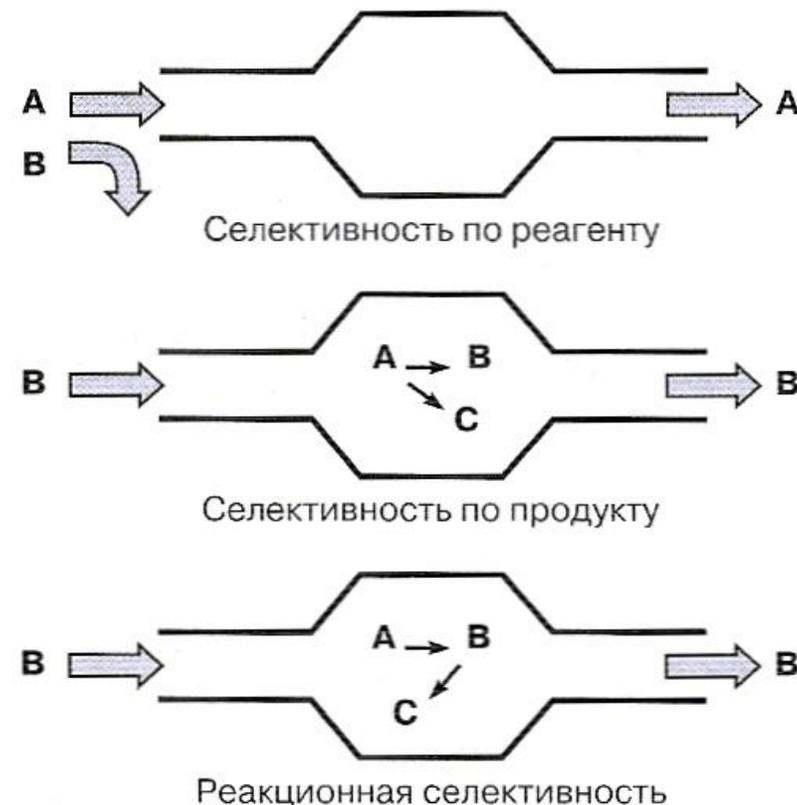


Рис. 5.32. Примеры различных механизмов селективности цеолитов в реакциях

# Цеолиты

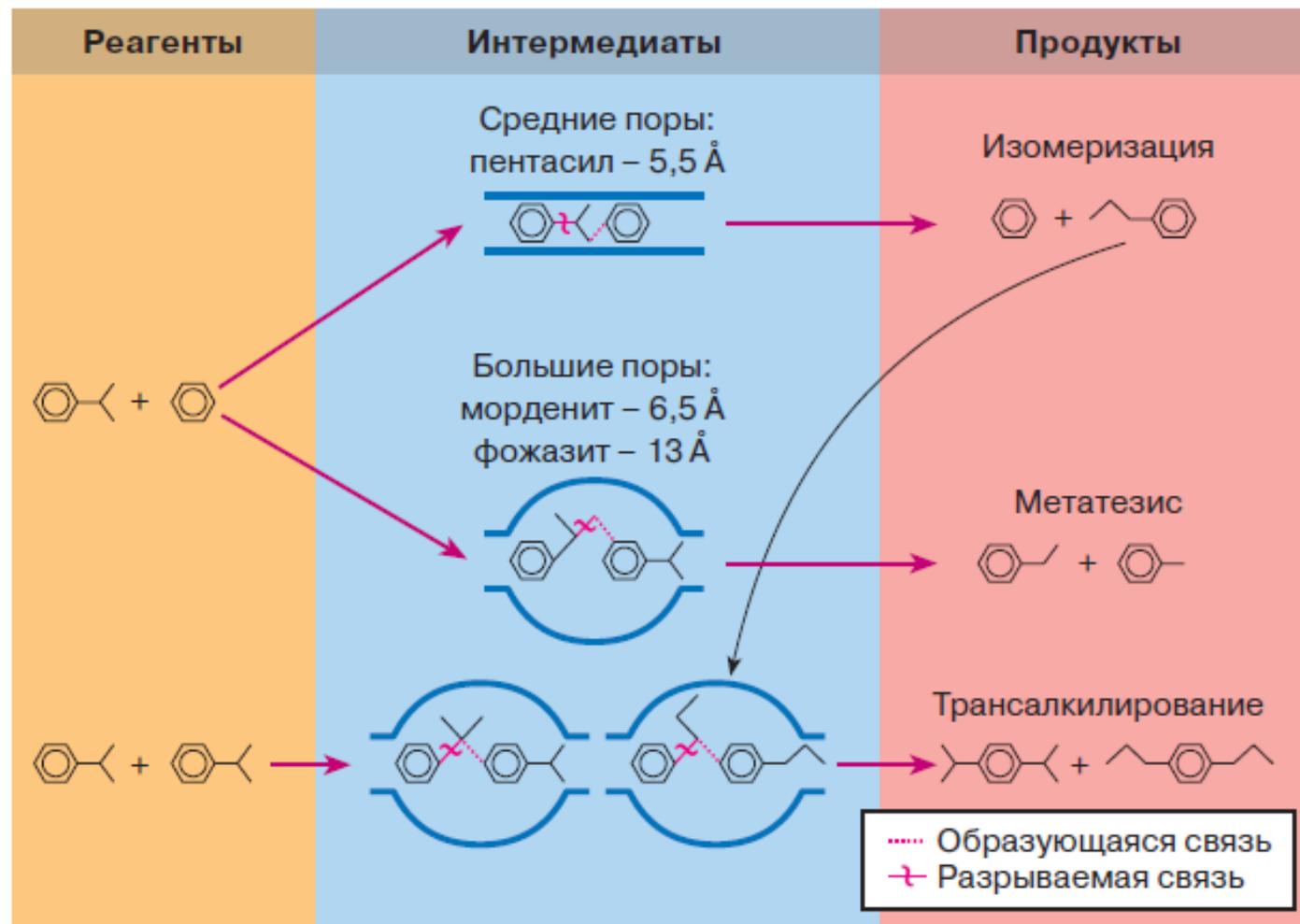


Рис. 3. Молекулярно-ситовое действие цеолитных катализаторов в химических реакциях

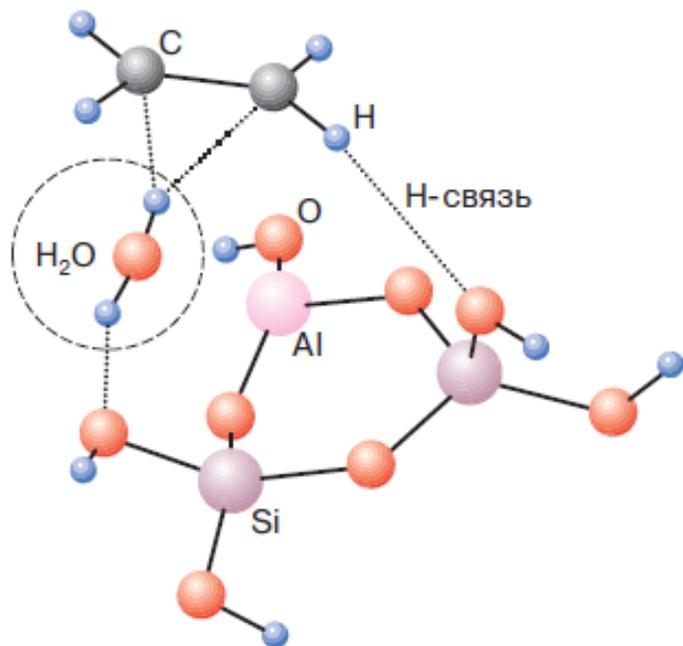


Рис. 4. Комплекс фрагмент цеолита–вода–этилен

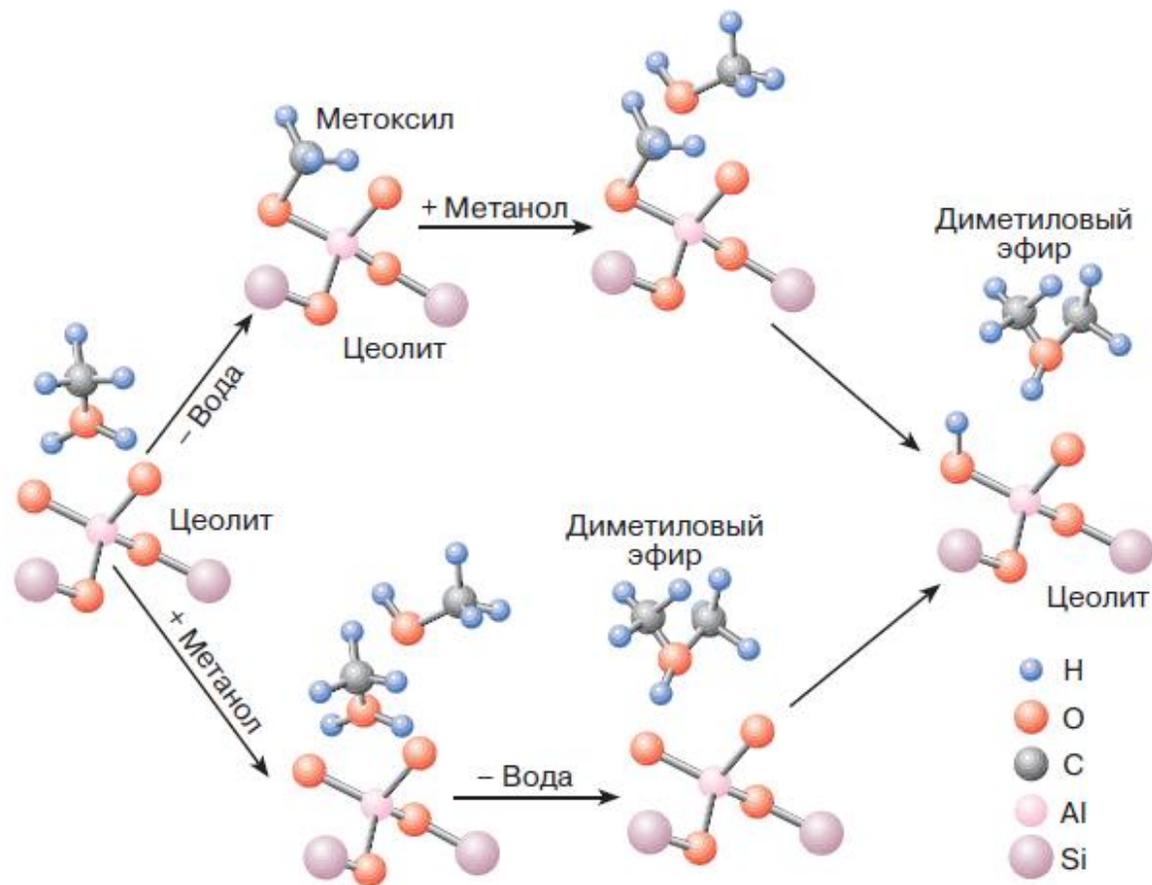


Рис. 5. Схема превращения метанола на пентасиле



# Углеродные носители

---

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

## **Использование активированных углей:**

- Носители для благородных металлов в реакциях гидрирования жидких органических соединений;
- Размер пор –  $<1-2$  нм, удельная поверхность до  $1500$  м<sup>2</sup>/г.
- Пористость –  $60-70$  %;
- Содержание углерода –  $88-98$ %;
- Плотность –  $0,25-0,6$  г/см<sup>3</sup>;
- Объем пор –  $0,6-1,5$  см<sup>3</sup>/г;

**Виды:** осветляющие, рекуперационные, газового (*используются в НП*) типа.

## **Преимущества:**

- Высокая химическая стойкость;
- Значительная электрическая проводимость;
- Высокая пористость;
- Легкая процедура извлечения благородных металлов из обработанных катализаторов.

# Углеродные носители

## Параметры пористой структуры активных углей газового типа

| Марка угля | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г |          |                |          | Удельная площадь поверхности переходных пор, м <sup>2</sup> /г |
|------------|------------------------------|--|----------|----------------|----------|--|
|            |                              | общий                                  | микропор | переходных пор | макропор |  |
| АГ-2       | 0,60                         | 0,60                                   | 0,30     | 0,05           | 0,25     | 33   |
| СКТ        | 0,42                         | 0,98                                   | 0,51     | 0,20           | 0,27     | 108  |
| СКТ-2Б     | 0,49                         | 0,75                                   | 0,45     | 0,09           | 0,21     | 60   |
| КАД-иодный | 0,38                         | 1,00                                   | 0,34     | 0,15           | 0,51     | 110  |
| БАУ        | 0,26                         | 1,50                                   | 0,23     | 0,08           | 1,19     | 57   |

### **Пористая структура активированных углей:**

- Мультидисперсная пористая структура;
- Формы пор разнообразные, единая древовидная структура;

### **Получение активированных углей:**

- Сырье: твердое топливо различной степени метаморфизма (торф, антрацит, бурый и каменный уголь), древесина, отходы кожевенной промышленности, биоорганическое сырье;
- Из *твердого сырья*: пиролиз сырья с получением *угля-сырца*, активация его водяным паром, диоксидом углерода или специальными реагентами (хлорид цинка) при 900 °С (часть углерода теряется за счет реакции диспропорционирования CO<sub>2</sub>);
- Из *твердого сырья через углеродсодержащие газы*: Пиролизом газов газификации угля, древесины и т.д. в инертной среде при 800-1500 °С и последующей активацией дисперсного углерода в атмосфере O<sub>2</sub>;

# Углеродные носители

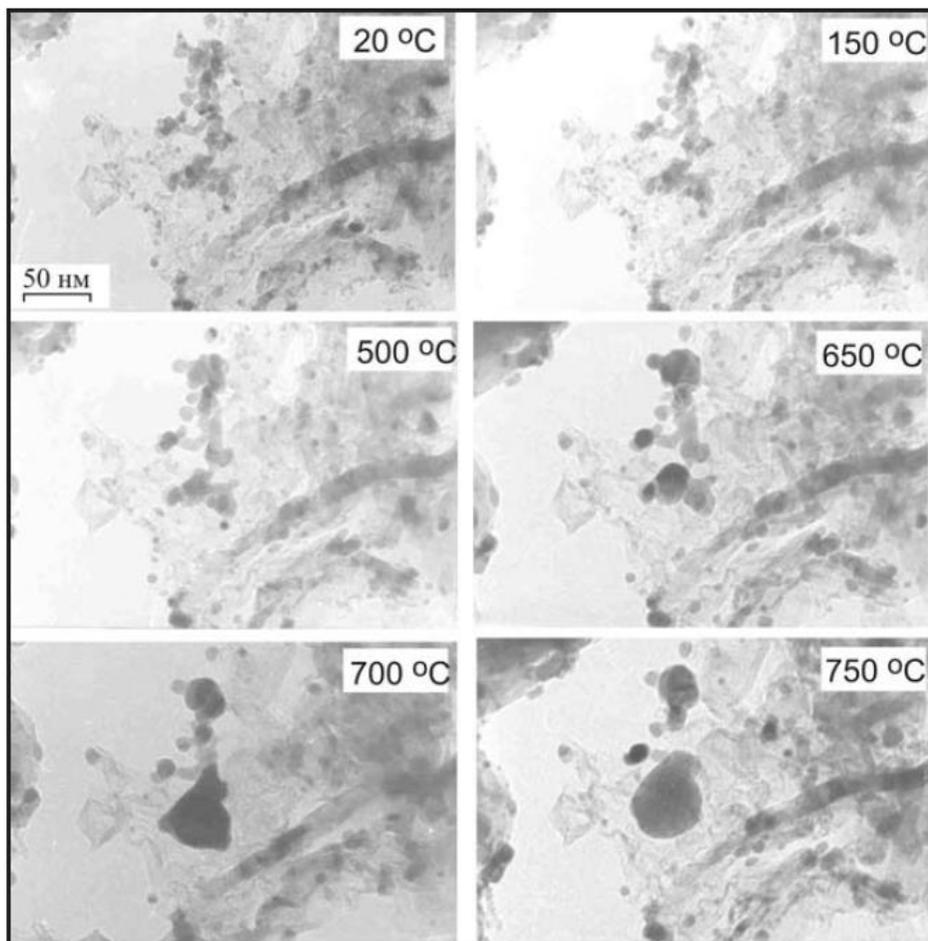


Рис. 22. Миграция атомов металла по поверхности катализатора Pd/C

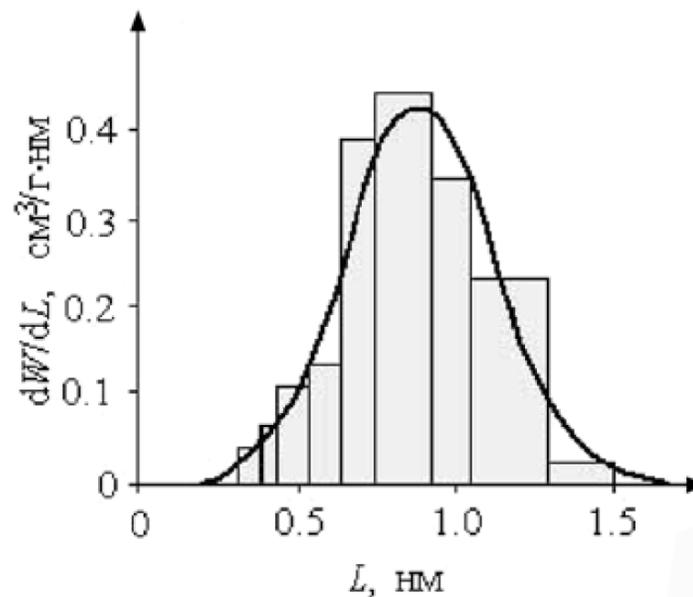


Рис. 31. Кривая распределения объёма микропор по размерам, вычисленная из изотермы адсорбции бензола, и гистограмма этого распределения, полученная методом молекулярных щупов<sup>31</sup> (ширина каждого столбца определяется как разность между максимальным и минимальным размерами молекулы-щупа)

## Энергия взаимодействия Me-частицы с носителем:

- Энергия ван-дер-ваальсовского взаимодействия;
- Энергия хемосорбции Me и носителя;

# Прочие носители

---

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

# Прочие носители

## *С малой удельной поверхностью:*

- **Пемза** – пористость 60 %, удельная поверхность 10 м<sup>2</sup>/г, непрочный, легкий;
- **Асбест** – жаропрочен, химически инертен, удельная поверхность до 150 м<sup>2</sup>/г;
- **Диатомит (кизельгур)** - пористость 50-80 %, удельная поверхность 10-50 м<sup>2</sup>/г, непрочен;
- **Металлокерамические соединения** – пористость до 40 %, высокая теплопроводность, очень высокая прочность;
- **Трепелы** – объем пор 0,8 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность 100-150 м<sup>2</sup>/г.

## *С большой удельной поверхностью:*

- **MgO**;
- **Алюмосиликаты**;

