

Промышленный катализ в нефтепереработке

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


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** (γ -оксид алюминия – активен, α -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.

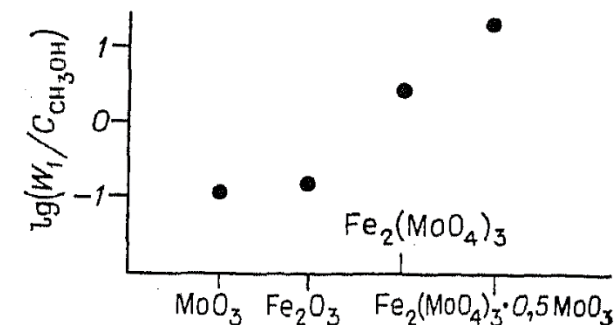


Рисунок – УКА отдельных компонентов окисных Fe-Мо-катализаторов в отношении образования формальдегида из метилового спирта при 350 °С

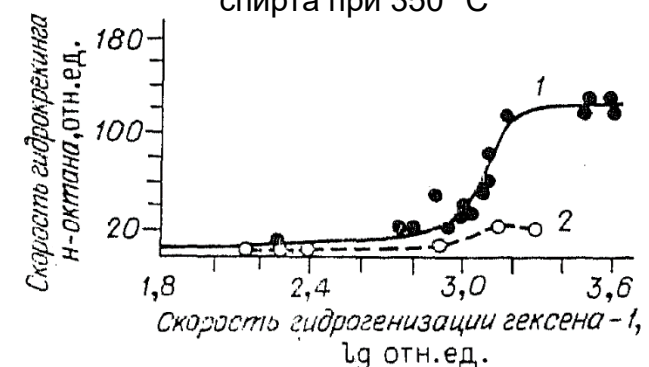


Рисунок – Зависимость активности полифункциональных катализаторов гидрокрекинга н-октана от полноты смешения активных участков: 1 – цеолит Ni:HY; 2 – смесь (HY+Ni)

Способы приготовления катализаторов

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

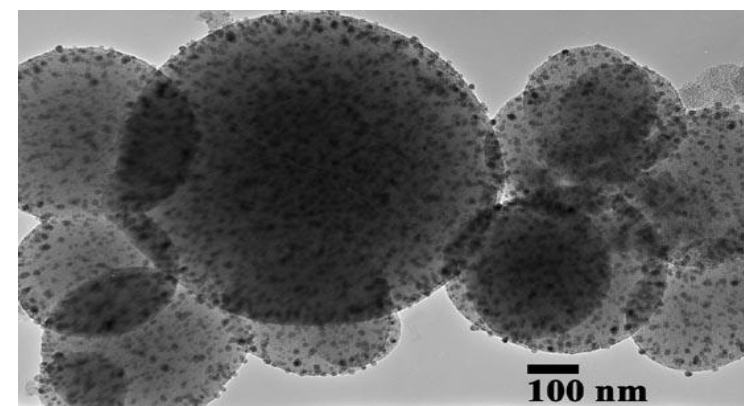
Основные этапы становления теорий приготовления катализаторов

- ❑ 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.

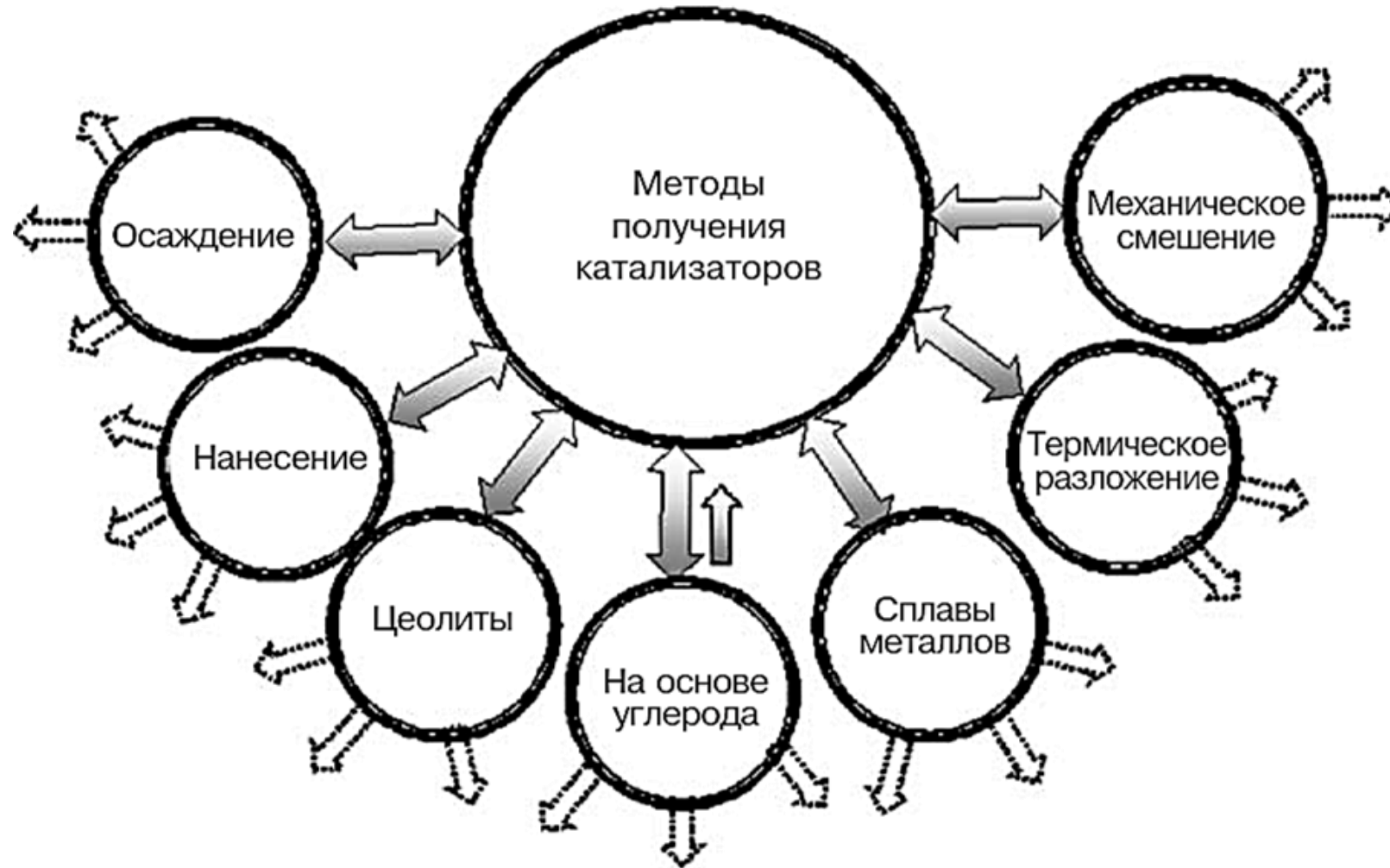


Рис. 5. Классификация современных типов гетерогенных катализаторов по методам их получения (по [54]). Дополнительными стрелками показано разветвление методов получения в пределах каждого типа

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 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;*

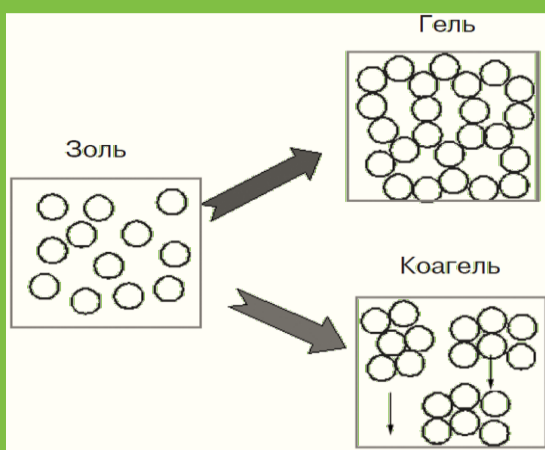


Рис.3. Схематическое изображение образования геля и коагеля из золя

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;

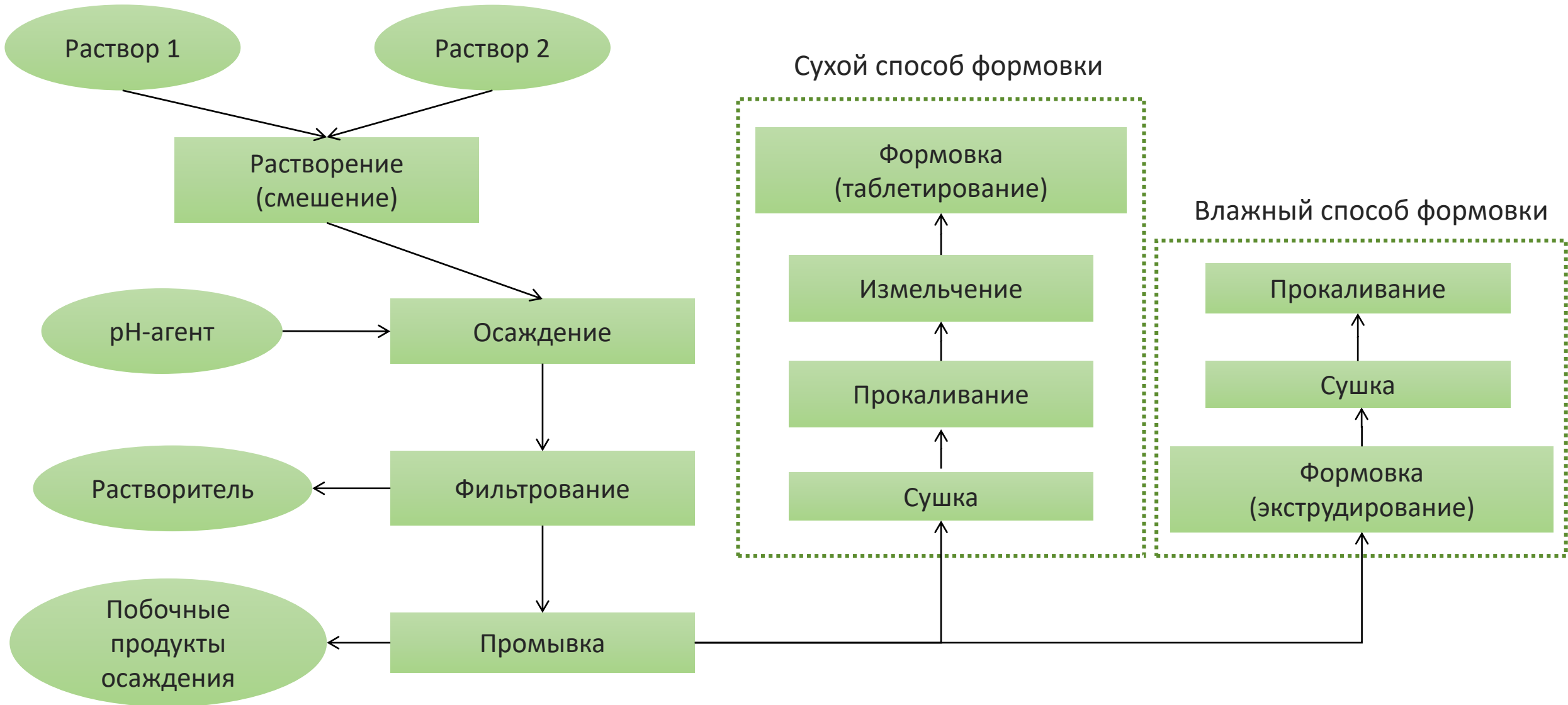
Недостатки:

- 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

№ п/п	Параметры процесса осаждения	Характеристики осадка, особенности процесса
1.	Состав и концентрация исходного раствора	Фазовый и химический состав, чистота, скорость осаждения
2.	pH осаждения и старения	Фазовый состав, кристаллич- ность, дисперсность, морфо- логия, текстура, глубина осаждения
3.	Природа аниона осажда- емого 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

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; σ – поверхностное натяжение.

Все наноразмерные частицы обладают высокой свободной поверхностной энергией

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

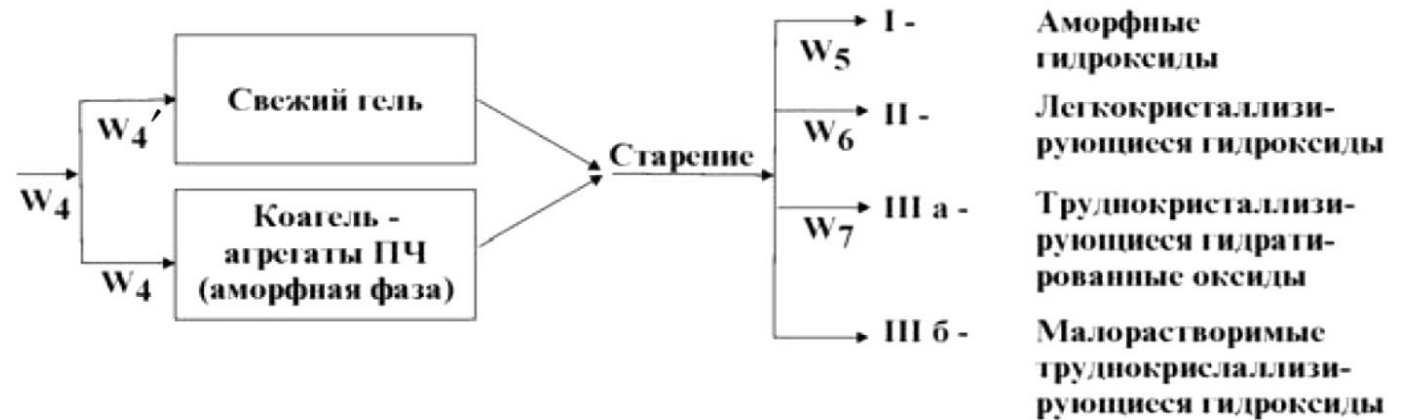
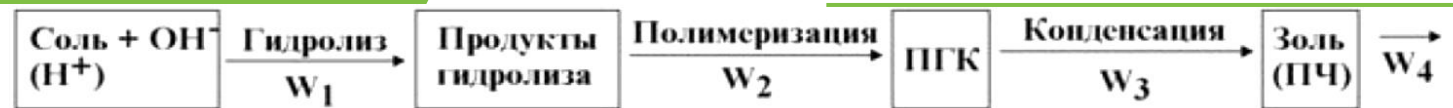
- **Уменьшение удельной поверхности** (дисперсности) – спекание, агрегация частиц, устранение шероховатостей;
- **Снижение поверхностного натяжения** за счет изменения структуры жидкой фазы (менисков в порах) и состава жидкости.

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 - SiO_2
- II группа - $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, Sb_2O_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 - $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH , 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.

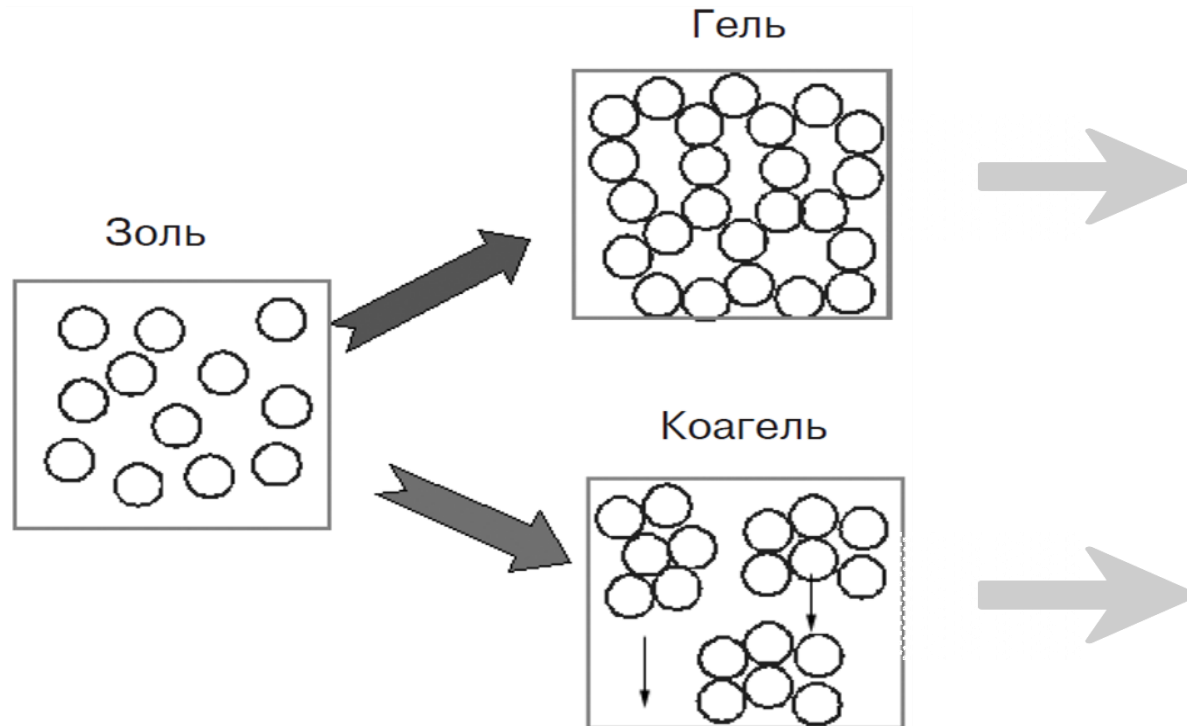


Рис.3. Схематическое изображение образования геля и коагеля из золя

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**.

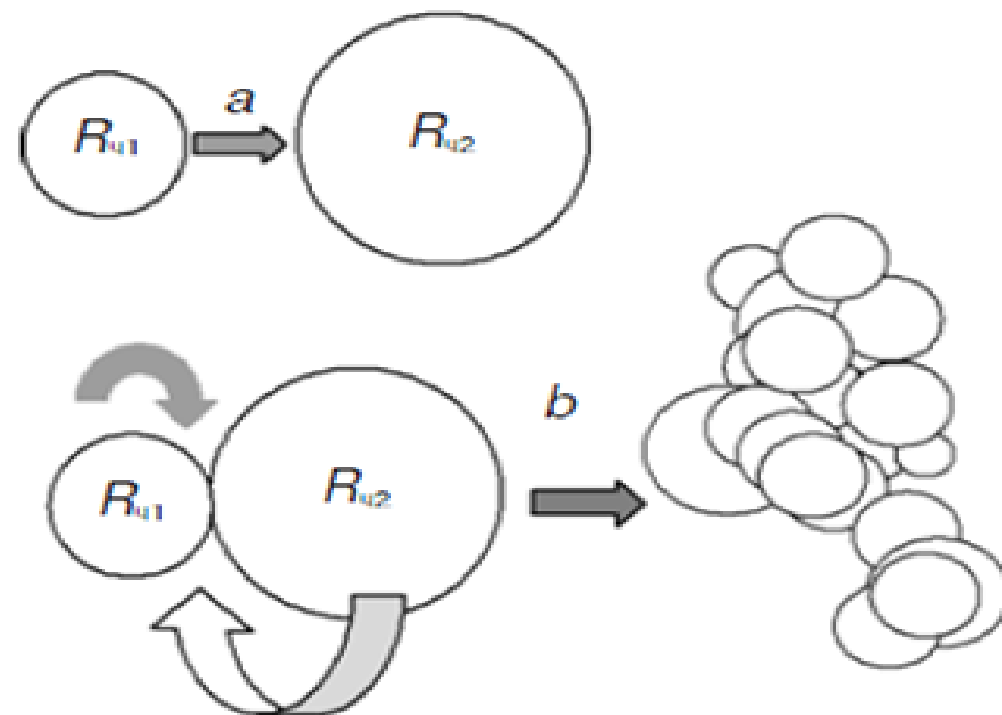


Рис. 15. Схема механизмов: *a* — переконденсации (переноса от частиц малого размера к большим) и *b* — срастания (заполнения зон между контактирующими частицами) с образованием жестко связанных агрегатов частиц

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.

pH среды, при котором происходит осаждение гидроксида

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

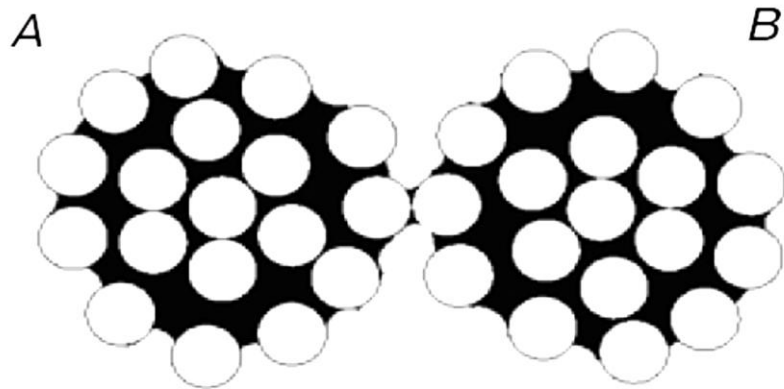


Рисунок – Иллюстрация действия закона Лапласа - все мениски в области, связанной по жидкой фазе, должны иметь одинаковую кривизну (условие гидростатического равновесия).

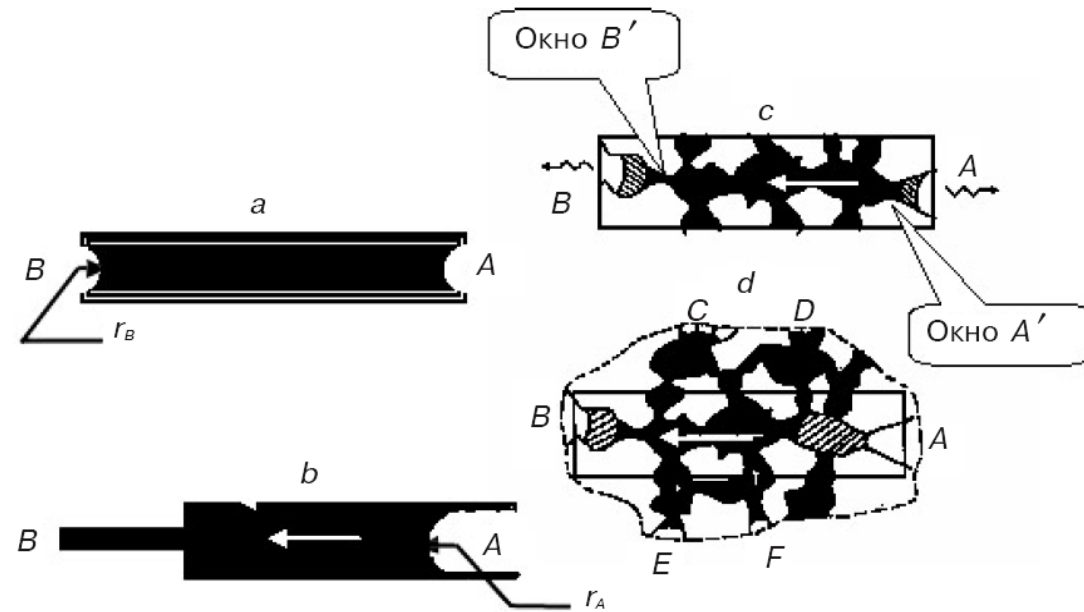


Рис. 11. Схема процесса сушки в модели: *a* – прямого капилляра постоянного сечения, *b* – комбинации из двух капилляров, *c* – одномерной модели капилляра переменного сечения, *d* – то же в двумерной или трехмерной модели

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)

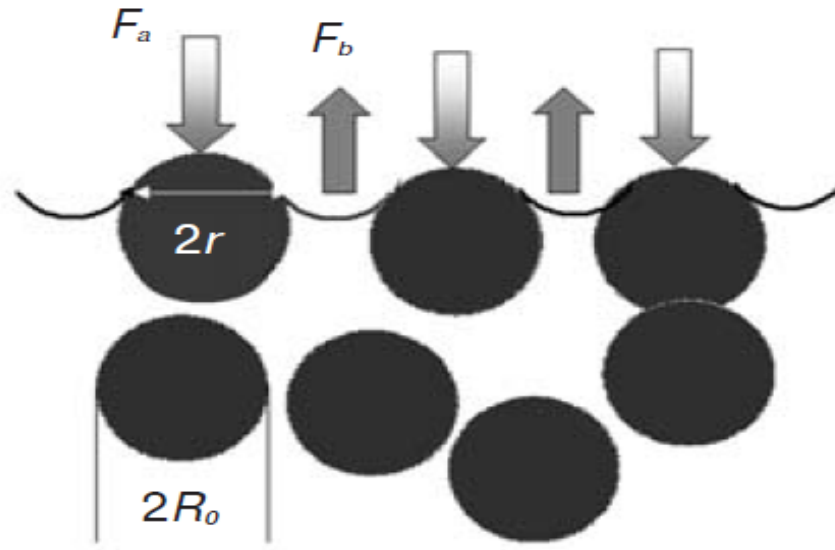


Рис. 17. Схема действия капиллярных сил: сила F_a действует на первичные частицы размера R_0 , сила F_b — на жидкую фазу между частицами; r — радиус периметра смачивания

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. H_2O для SiCl_4 и $\text{Si}(\text{OR})_4$.
2. Минеральная кислота (H_2SO_4), для силиката натрия.



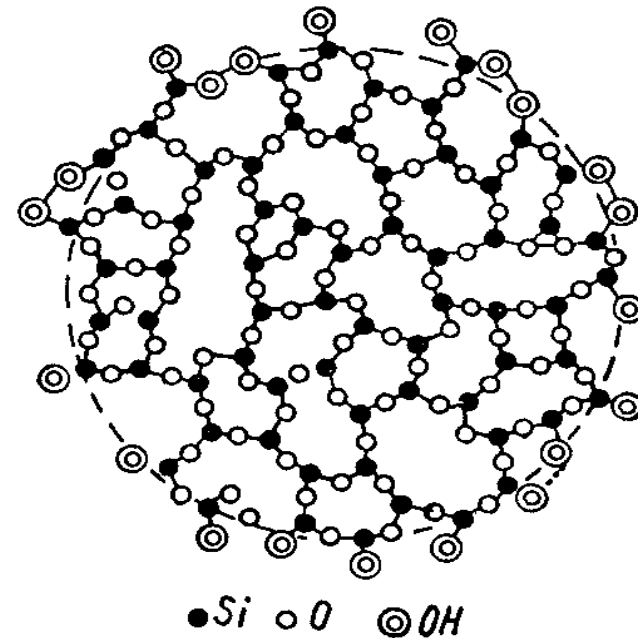
Рис. 4. Зависимость скорости гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана от pH

Стадии получения силикагеля

Параллельно начинает протекать процесс поликонденсации

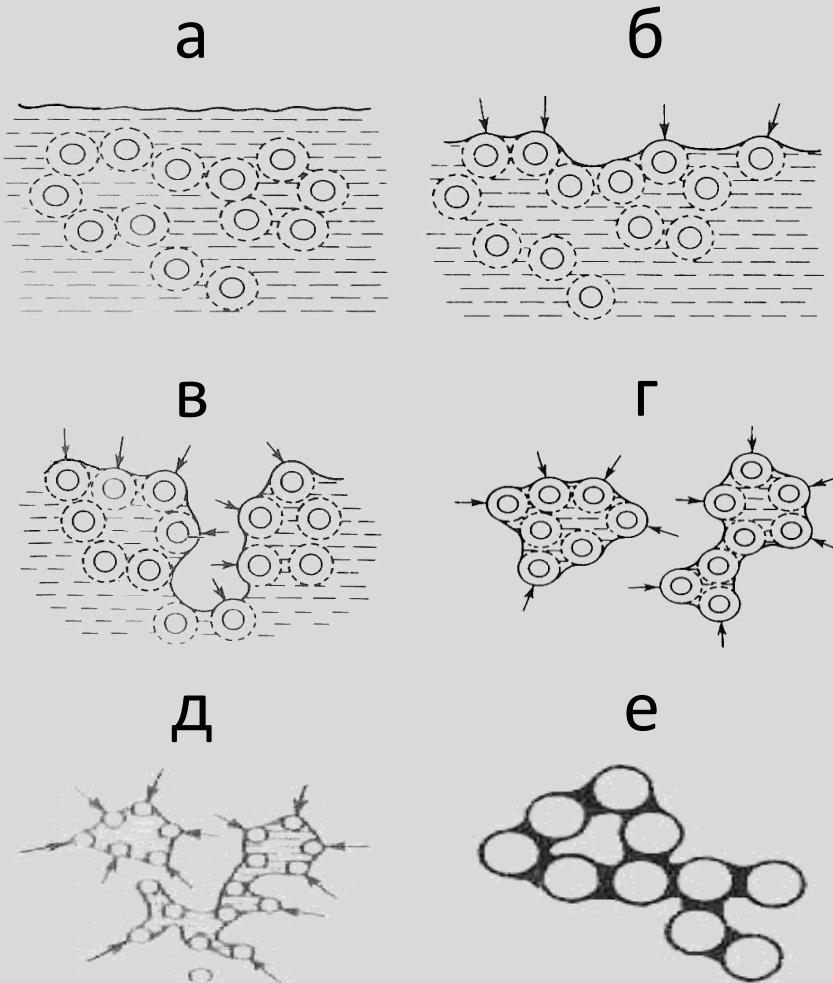


Рис. 4. Зависимость скорости гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана от pH



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

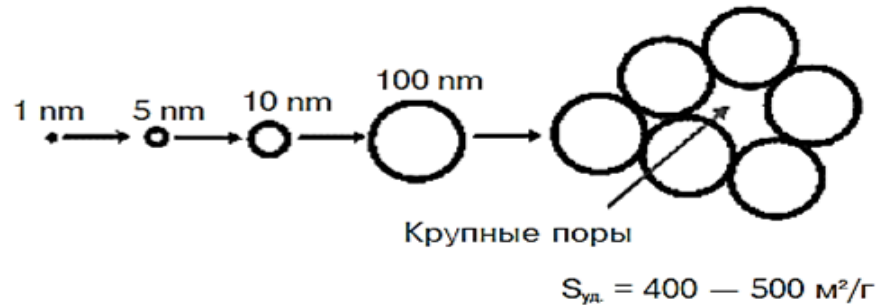
Схема формирования структуры силикагеля при сушке



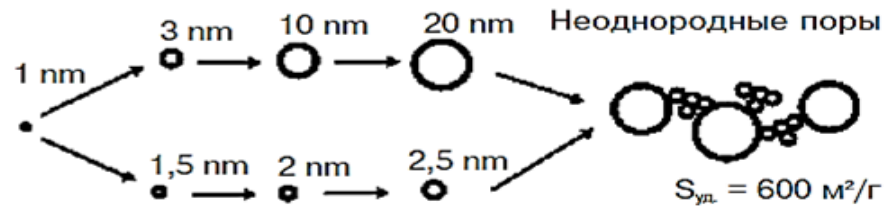
При равномерной сушке вначале удаляется жидкость из объема, частицы силикагеля уплотняются

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

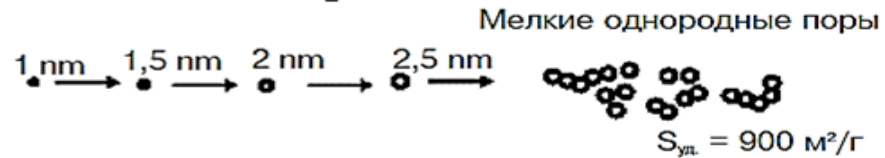


Рис. 6. Влияние pH коллоидного раствора на формирование геля SiO_2

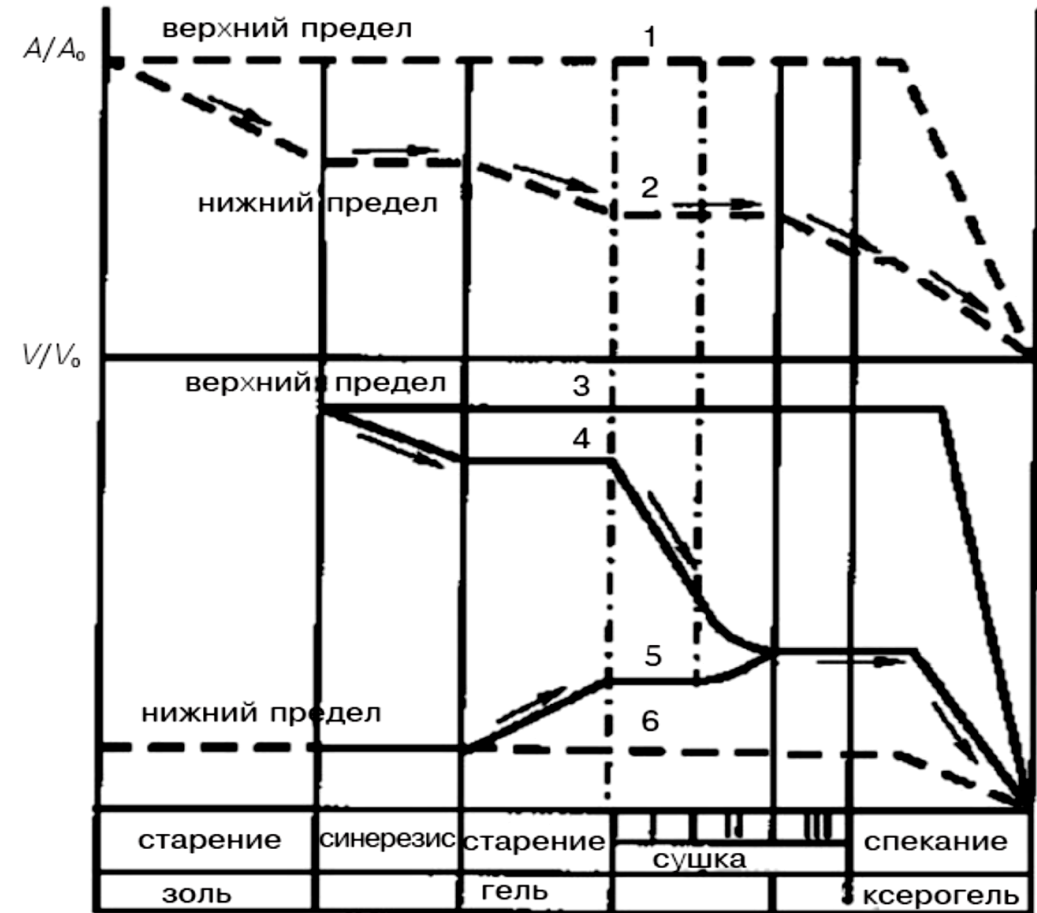


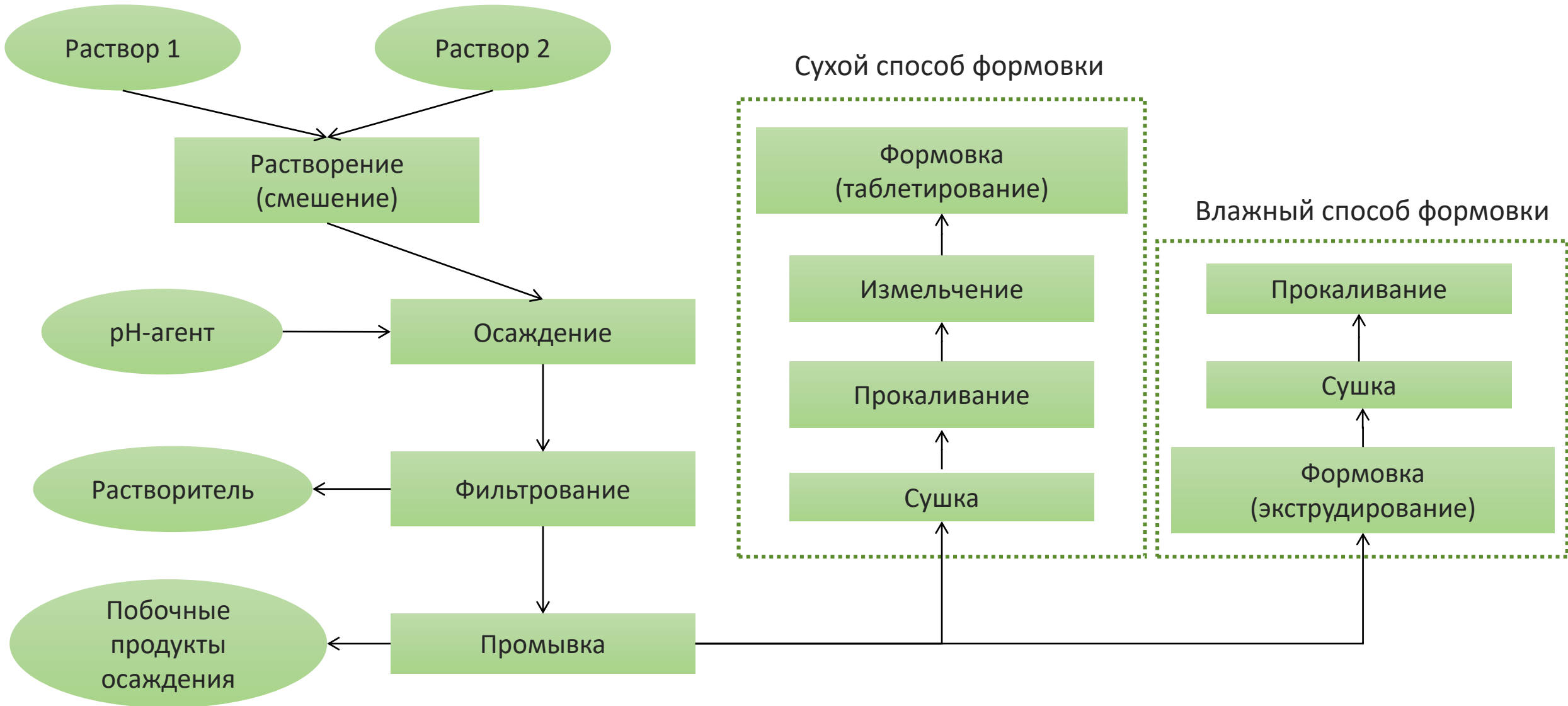
Рис. 19. Схема формирования удельной поверхности A/A_0 (линии 1 и 2) и удельного объема пор V/V_0 (линии 3-6), A_0 и V_0 — предельные значения удельной поверхности и объема пор

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 концентри. 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

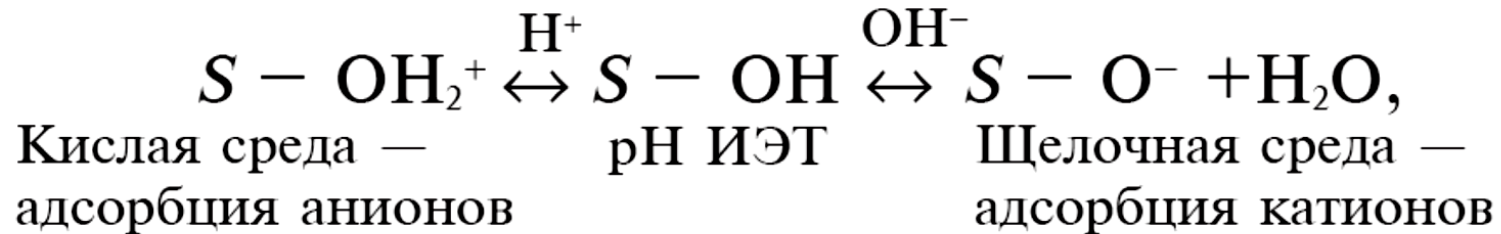
1. Адсорбция в молекулярно-дисперсном состоянии.
2. Ионный (катионный или анионный) обмен с поверхностными функциональными группами.
3. Катионный обмен с поверхностными катионами, входящими в структуру носителя.
4. Химическое взаимодействие: закрепление металлоорганических комплексов при нанесении из 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.

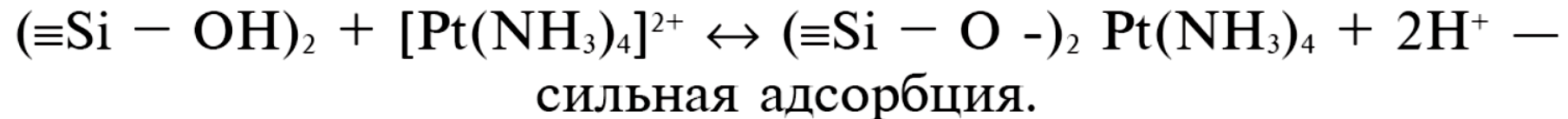
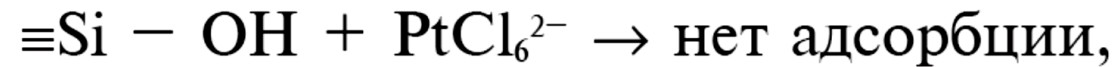
ИЭТ — изоэлектрическая точка, рН среды, при которой поверхность имеет нулевой заряд, — индивидуальная характеристика носителя

носитель
рН ИЭТ

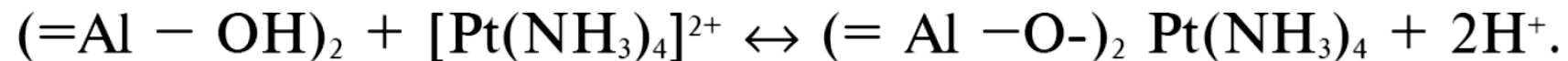
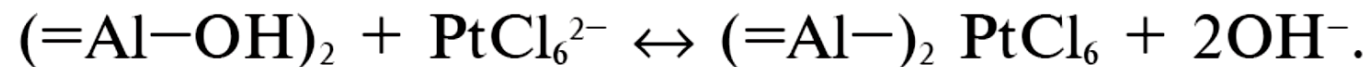
WO_3	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	ZnO	MgO
0,5	1 — 2	6,0	7 — 8	8,2 — 9	12,4

Нанесенные катализаторы

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



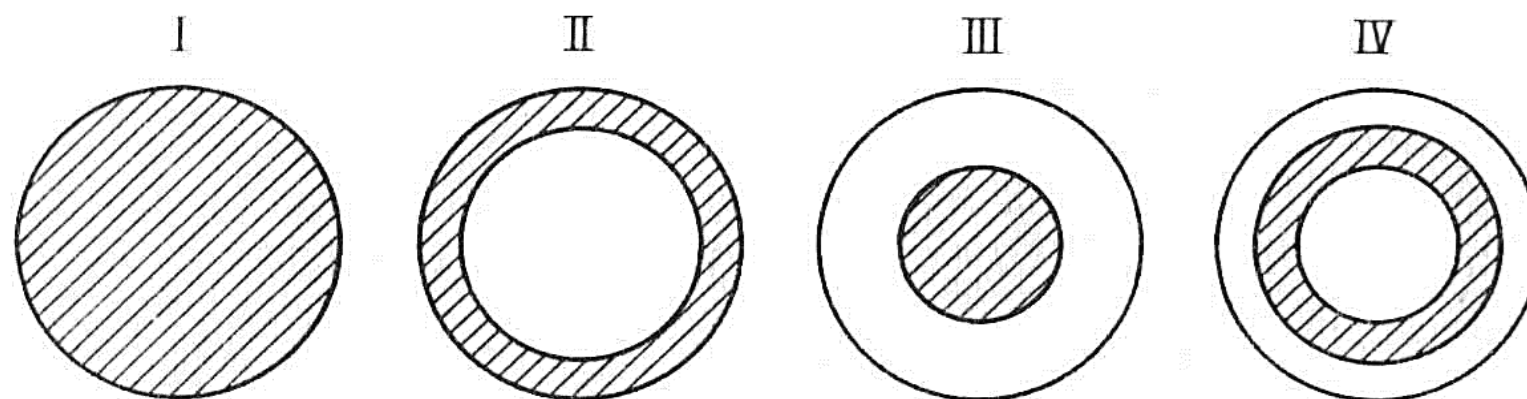
Оксид алюминия проявляет амфотерные свойства – сорбирует как «-»-ионы Pt, так «+»-ионы Pt, но слабо:



носитель
pH ИЭТ

WO ₃	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	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.

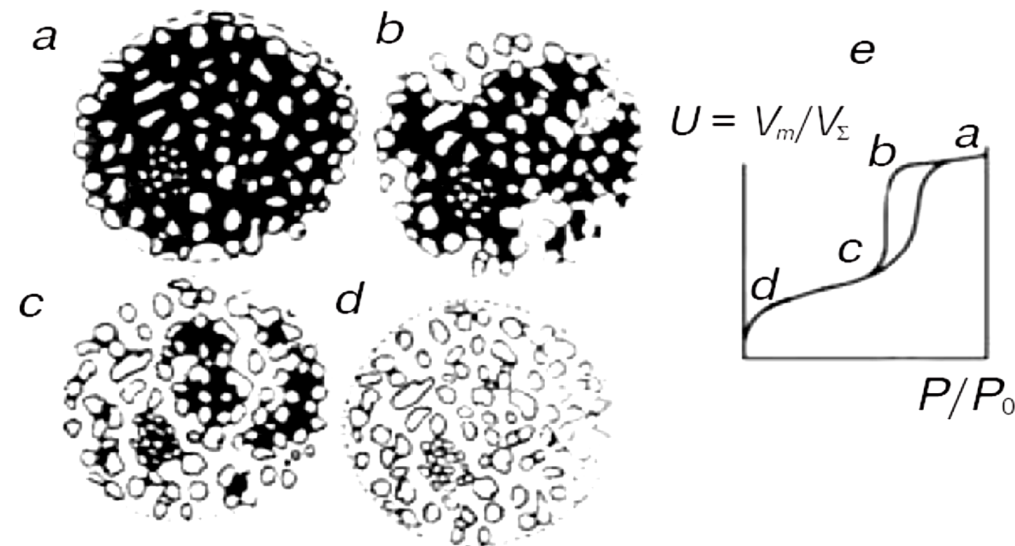


Рис. 12. Распределение жидкой фазы на последовательных (*a*, *b*, *c*, *d*) стадиях сушки пористого тела; *e* — изотерма адсорбции растворителя, $U = V_m/V_\Sigma$, — степень заполнения объема пор раствором, V_m — текущее содержание жидкости, V_Σ — суммарный объем пор, значения U соответствуют положениям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

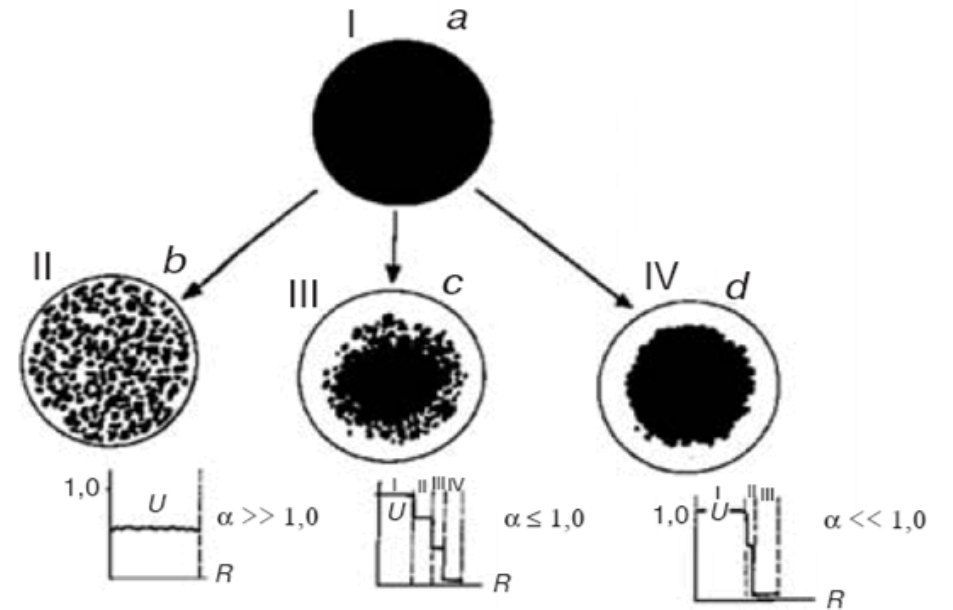


Рис. 13. Характерные профили распределения жидкой фазы в однороднопористых носителях при различных режимах сушки: *a* – исходное положение (все пористое пространство заполнено жидкой фазой, которая показана черным); *b* – распределение в режиме медленной, *d* – быстрой, *c* – промежуточной скорости сушки; 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 Ме-катализаторов носители необходимы, т.к. малые металлические частицы являются термически и химически неустойчивыми – происходит спекание и превращение Ме-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 ₂	Дегидратация
	Pt, Rh, Pd, Ru	Гидрирование
	Cr ₂ O ₃ , Pt	Дегидрирование
	Pd	Дегидрохлорирование
η-оксид алюминия	CuCl ₂	Оксихлорирование
α-оксид алюминия	Pt	Риформинг, изомеризация
	Ni	Конверсия с водяным паром
Кремнезем, SiO ₂	Ag	Эпоксидирование
	CrO _x	Полимеризация
	H ₃ PO ₄	Гидратация
Оксид титана, TiO ₂	V ₂ O ₅	Оксидирование
	V ₂ O ₅	Удаление NO _x
Активированный уголь а также оксиды магния, циркония, цинка, карбид 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 м²/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 м²/г.

Кремниевый аэрогель приблизительно на 99,8 % состоит из воздуха, может иметь плотность до 1,9 кг/м³ (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.

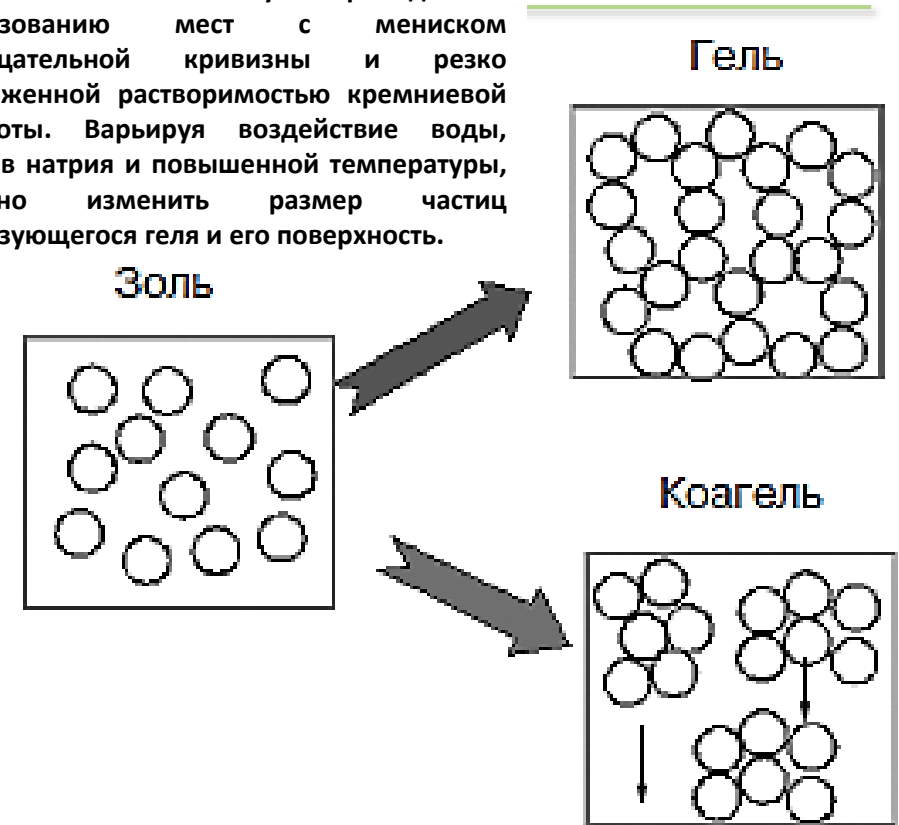
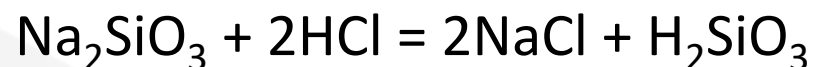


Рис.3. Схематическое изображение образования геля и коагеля из золя

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

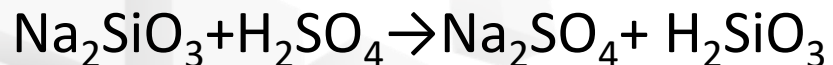
В промышленности

- взаимодействием щелочного силиката с кислотами или кислыми солями



Образующийся «студень» дробят в струе на крупные капли.

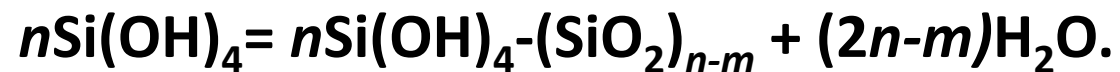
- из растворимого стекла действием на него серной кислоты.



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 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.

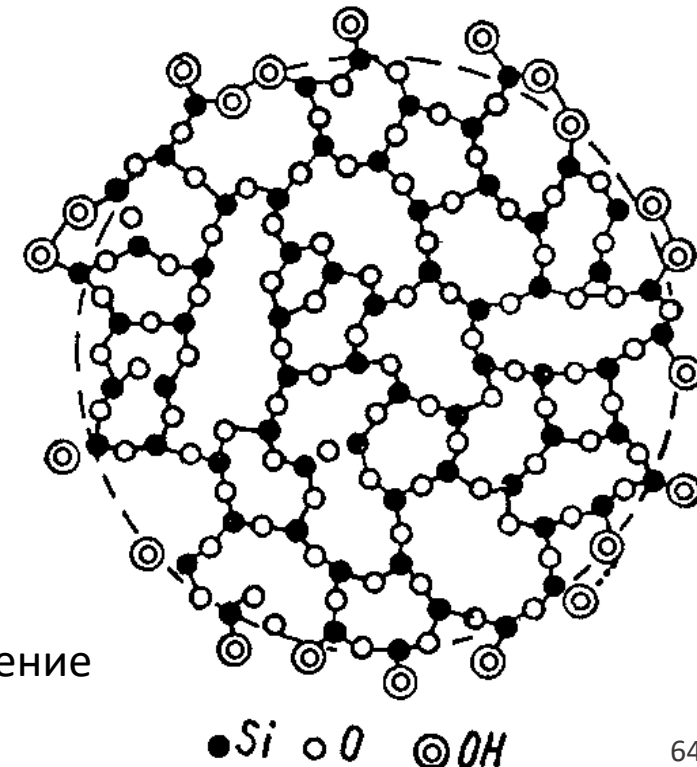


Рисунок – Схематическое строение глобул скелета силикагеля

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.

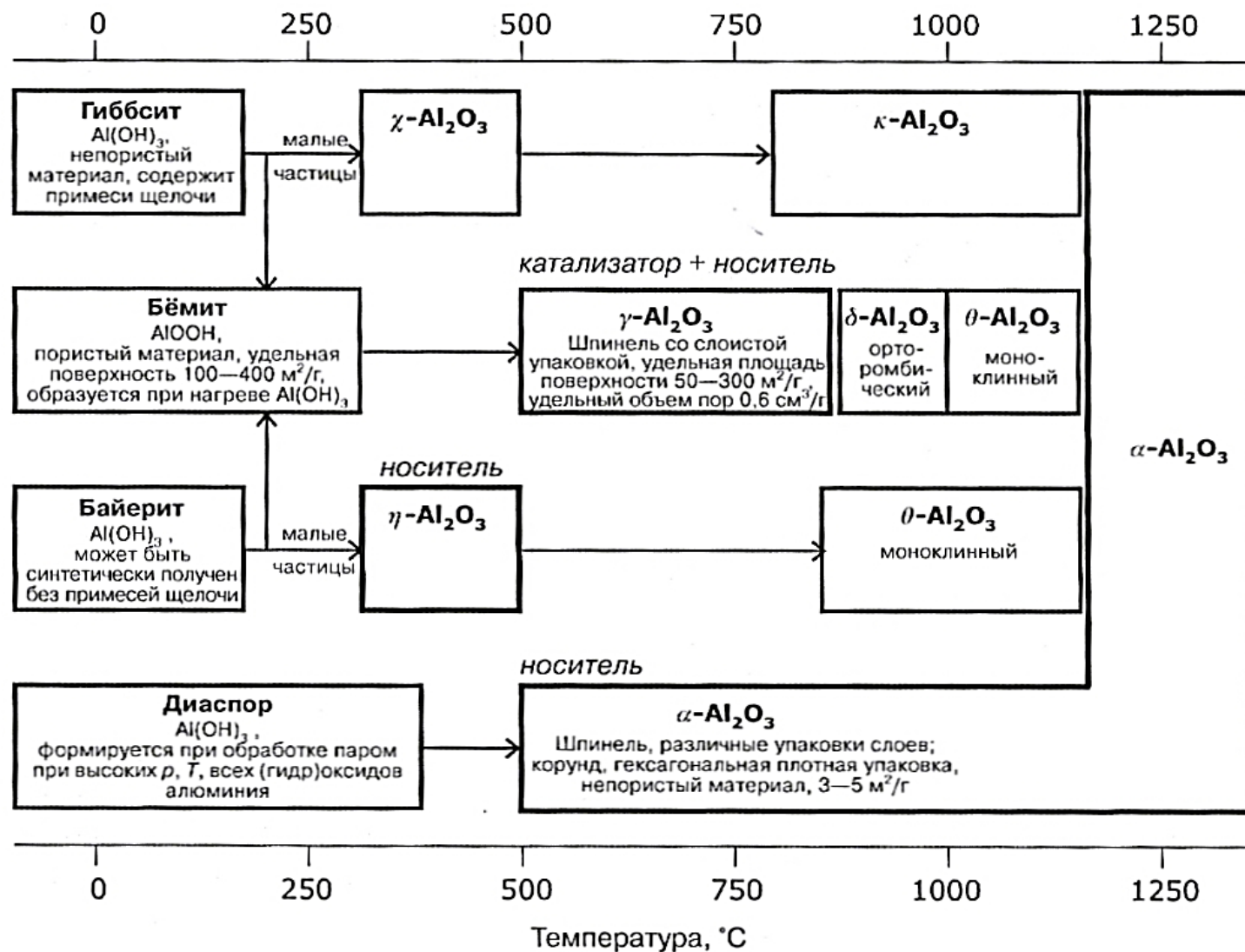
Основные недостатки:

- **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.

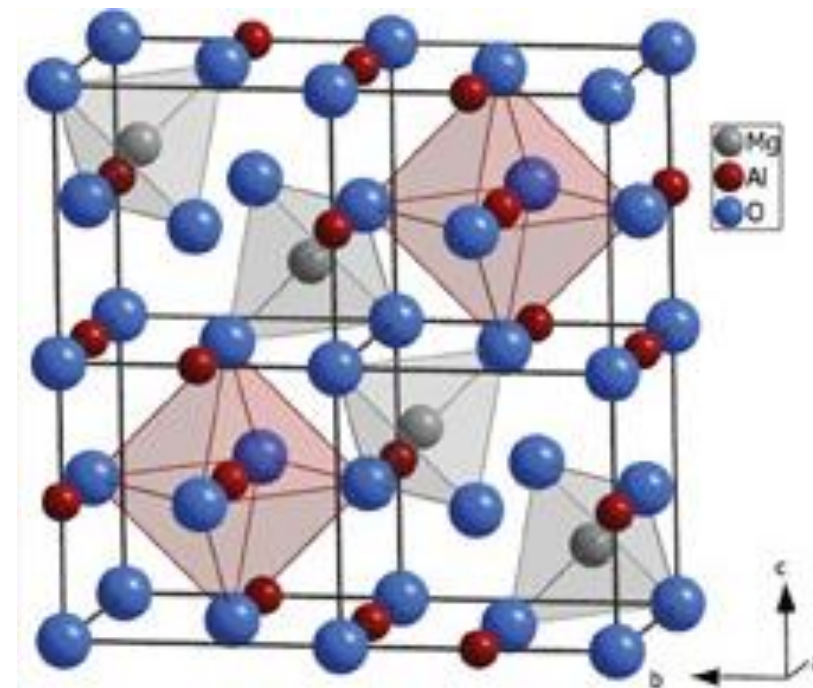
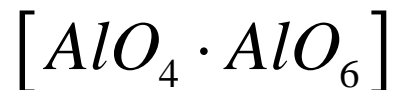
Оксид алюминия

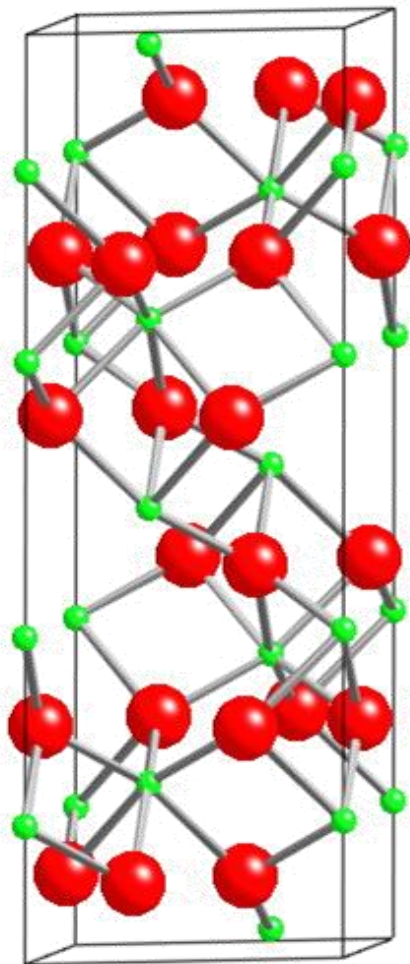
Характеристики γ -оксида алюминия (аморфного)

- 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 м²/г
- Суммарный объем пор – 0,6-1,0 см³/г
- Пористость 50-70 %;
- Средний радиус пор – 3-10 нм
- Кажущаяся плотность – 500-900 кг/м³

γ -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 Al_2O_3 (зеленый атом – алюминий, красный атом - кислород)

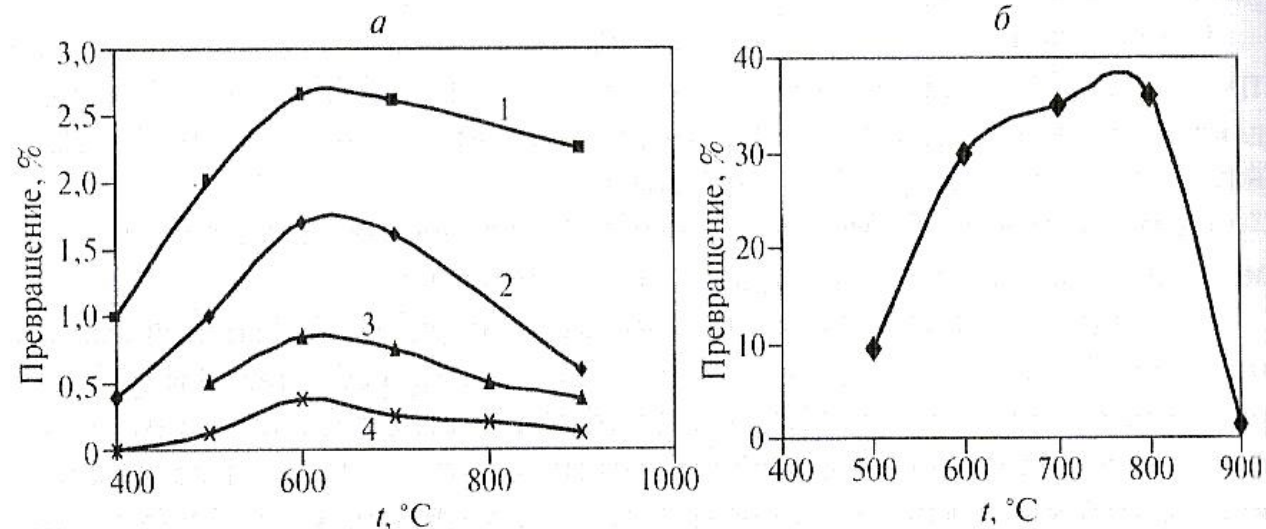
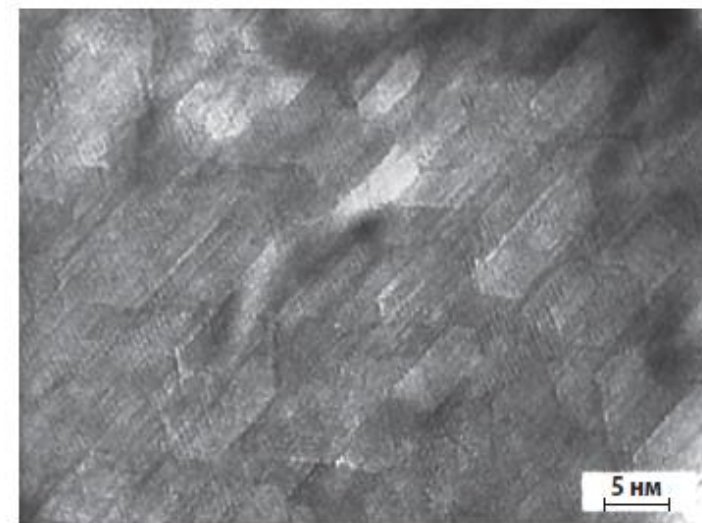


Рис.7.3. Влияние температуры предварительного прогрева оксидов алюминия на активность полученных модификаций в реакциях: *a* — деструктивной изомеризации пентен-1 при 663 К (1, 2 — при объемной скорости подачи сырья $\nu = 1,6 \cdot 10^{-6}$ и 3, 4 при $\nu = 8,0 \cdot 10^{-6}$ моль/с), где 1, 2 — данные,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

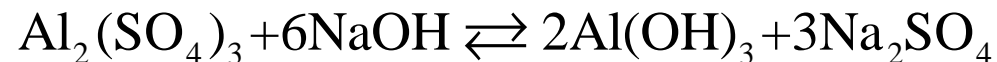
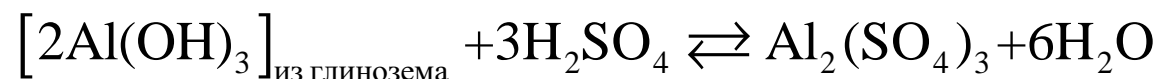


Микрофотография частицы ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), полученного из бёмита; развитая плоскость

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.):

Na_2O — 0,1—0,6; SiO_2 — 0,1—1,0; Fe_2O_3 — 0,1 —1,0

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

Оксид алюминия

Поверхность γ -оксида алюминия может проявлять свойства:

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

В растворах γ -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 TiO_2 , SiO_2

Кристаллографически упорядочен, имеет нанопористую структуру, пористость 5-25 %, удельная поверхность – 1-10 м²/г, насыпная плотность 750 кг/м³, удельный объем пор – 0,55 см³/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

η - 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.



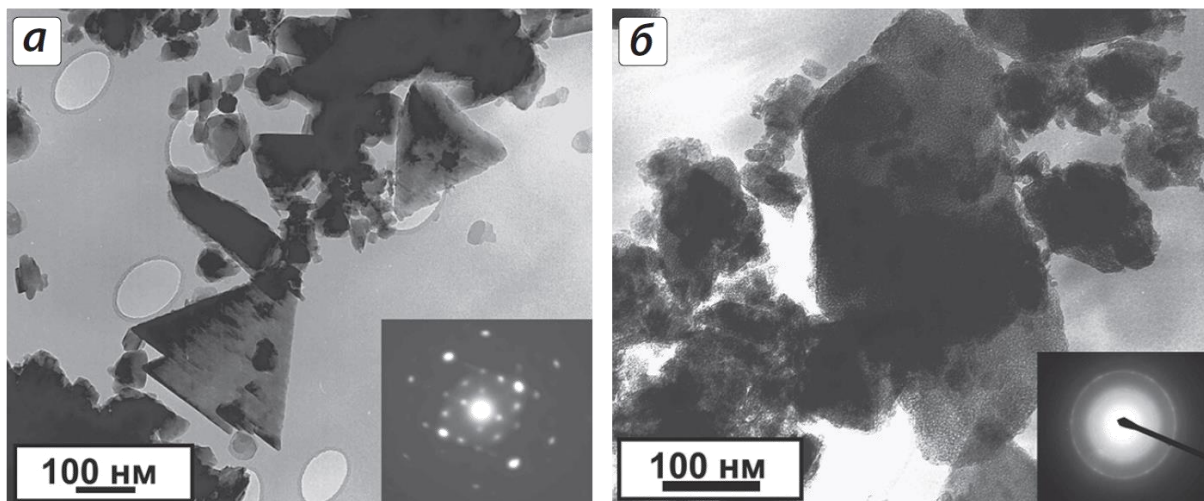


Рис. 11. Электронно-микроскопические снимки (600 °С): *a* — η-Al₂O₃,
б — χ-Al₂O₃

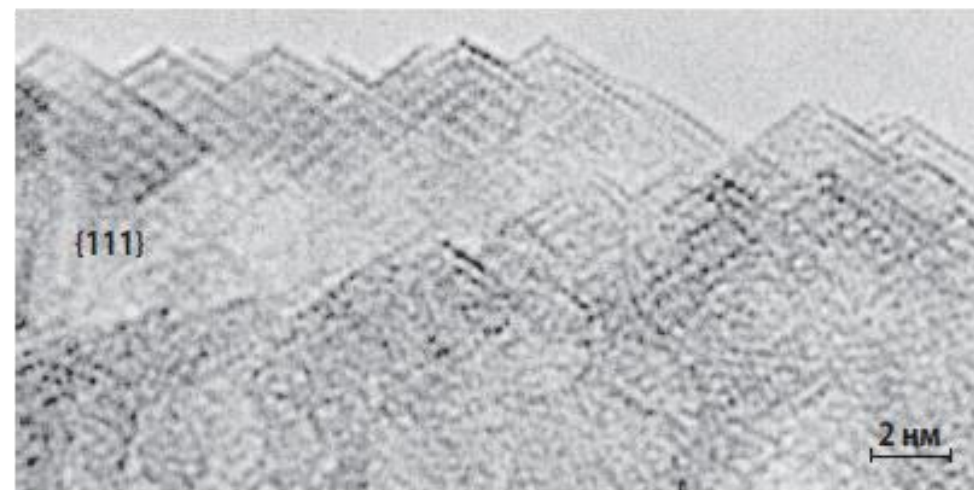


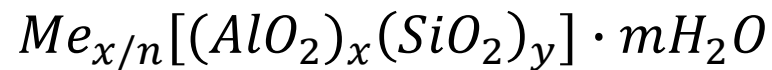
Рис. 12. Микрофотография частицы η-Al₂O₃; развитая плоскость [111]

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

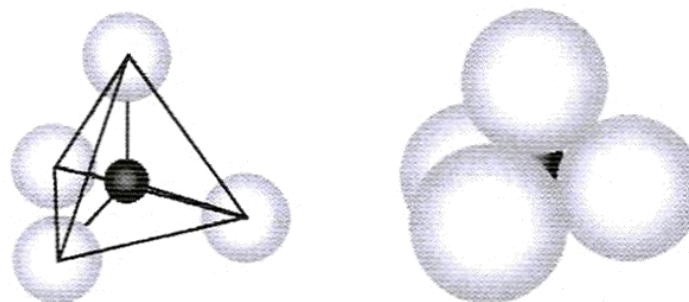


Рис. 5.29. Тетраэдры SiO_4 представляют основной строительный блок цеолитов

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

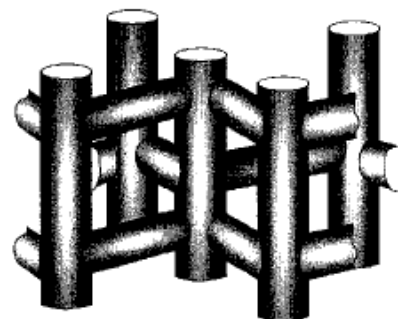
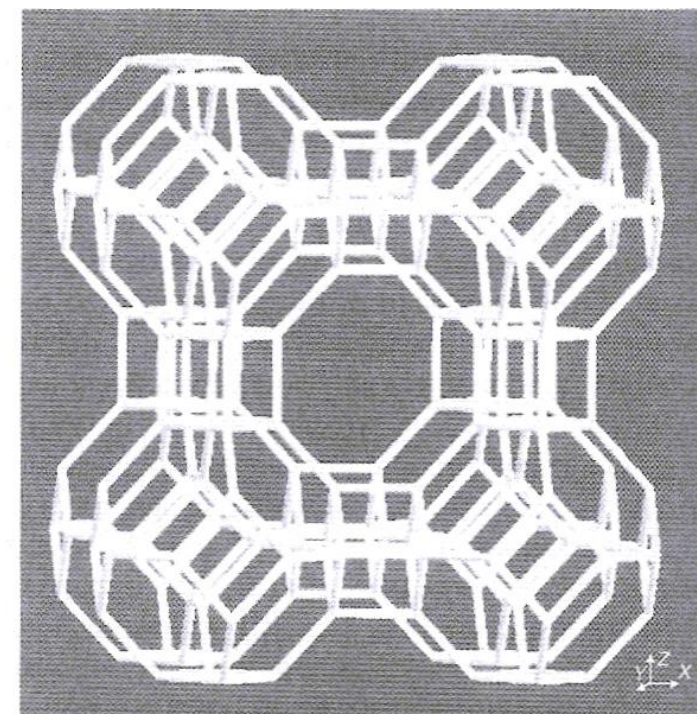
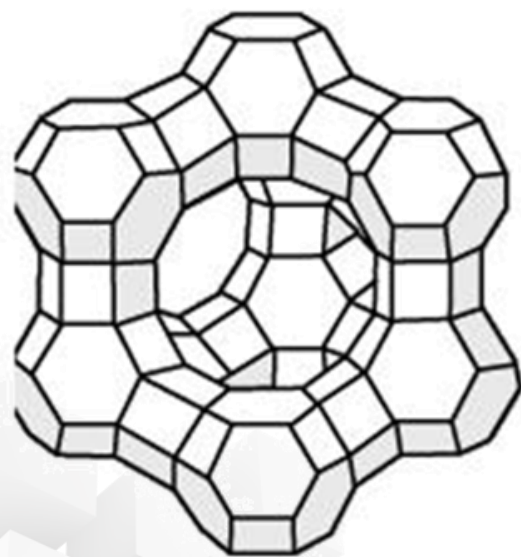
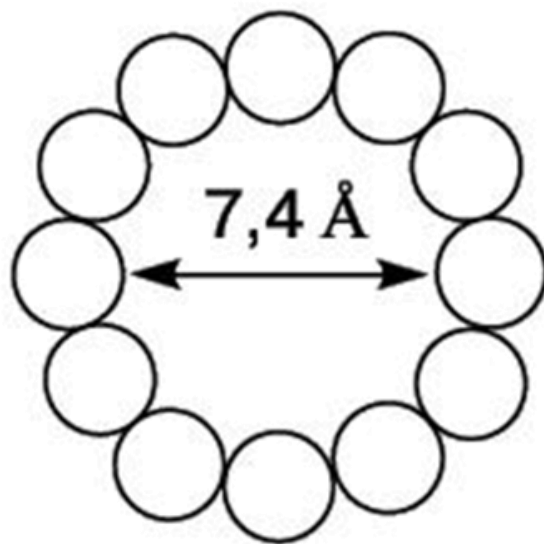


Рис. 5.30. Пример структуры цеолита. Каждый угол содержит ион Si или Al с ионами O между ними (середины связывающих линий). Приведенная структура представляет собой комбинацию из четырех-, шести- и восьмиугольных колец

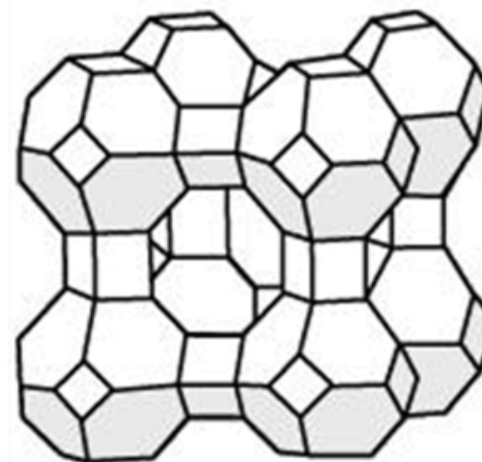




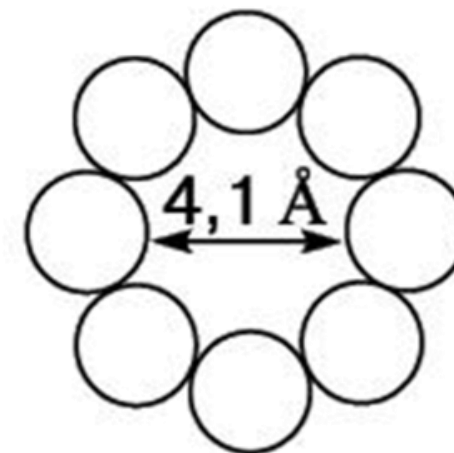
Кольцо из
12 атомов



Цеолит Y



Кольцо из
8 атомов



Цеолит A

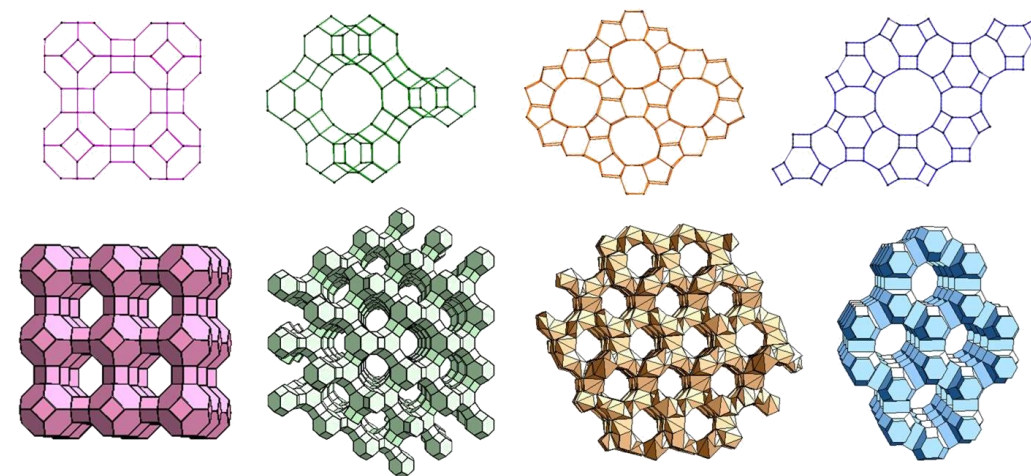
Преимущества

- термически стабильны
- устойчивы к контактным ядам (сернистые и азотсодержащие соединения, металлы)
- не вызывают коррозии аппаратуры
- развитая поверхность (до 800 м²/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	≥ 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	≥ 10
Цеолит Бета	BEA	Трехмерные каналы, каналы двух типов прямолинейные, каналы третьего типа — синусоидальные, каналы взаимно перпендикулярны	0,76; 0,64	0,25	≥ 5

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

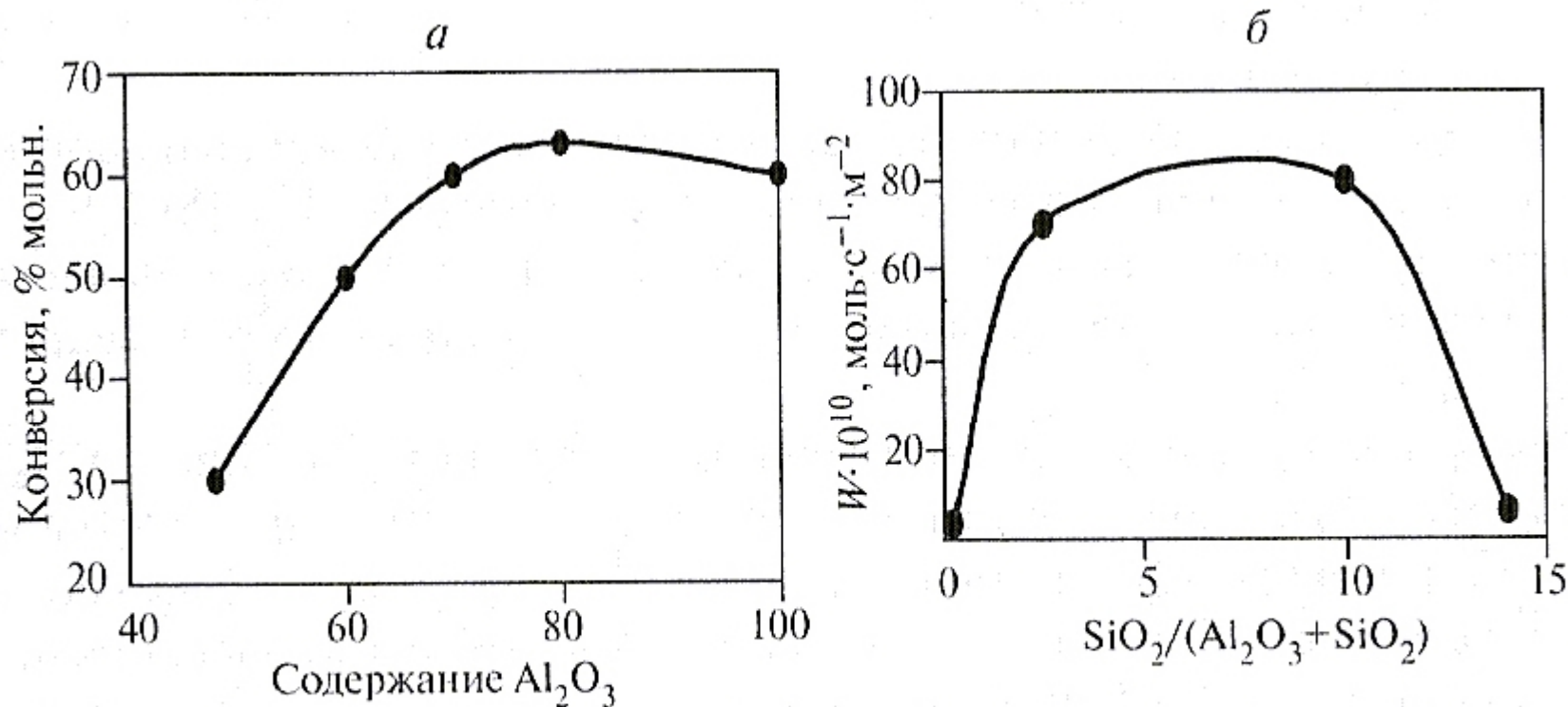


Рис. 7.8. Влияние величины модуля M на выходы продуктов при крекинге изопропилбензола (а) и изомеризации *цис*-бутен-2 (б) (К. В. Топчиева, Я. И. Зельцер)

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:

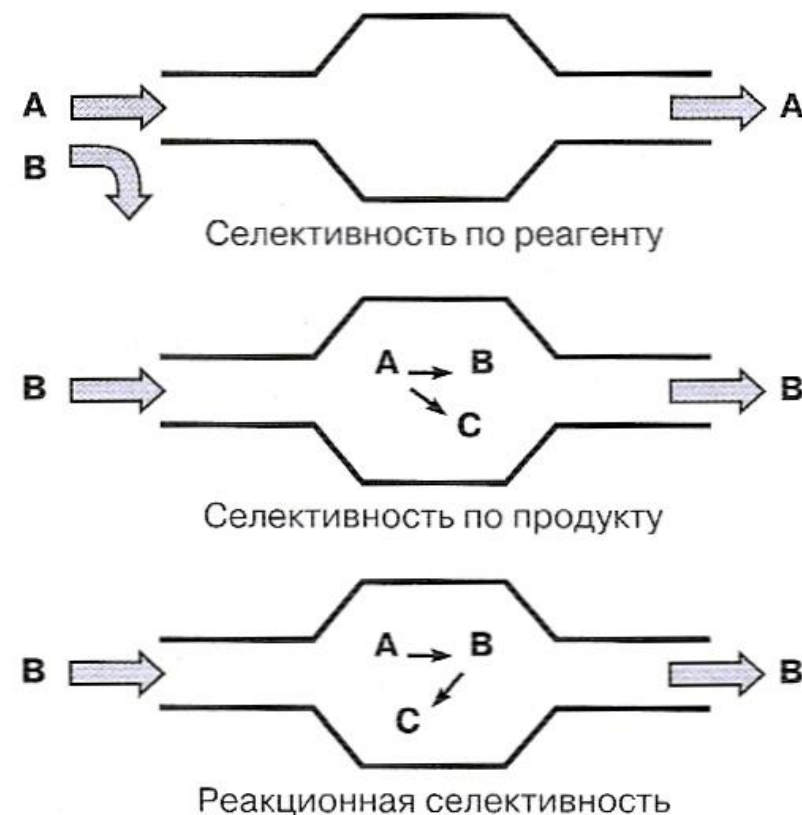


Рис. 5.32. Примеры различных механизмов селективности цеолитов в реакциях

Цеолиты

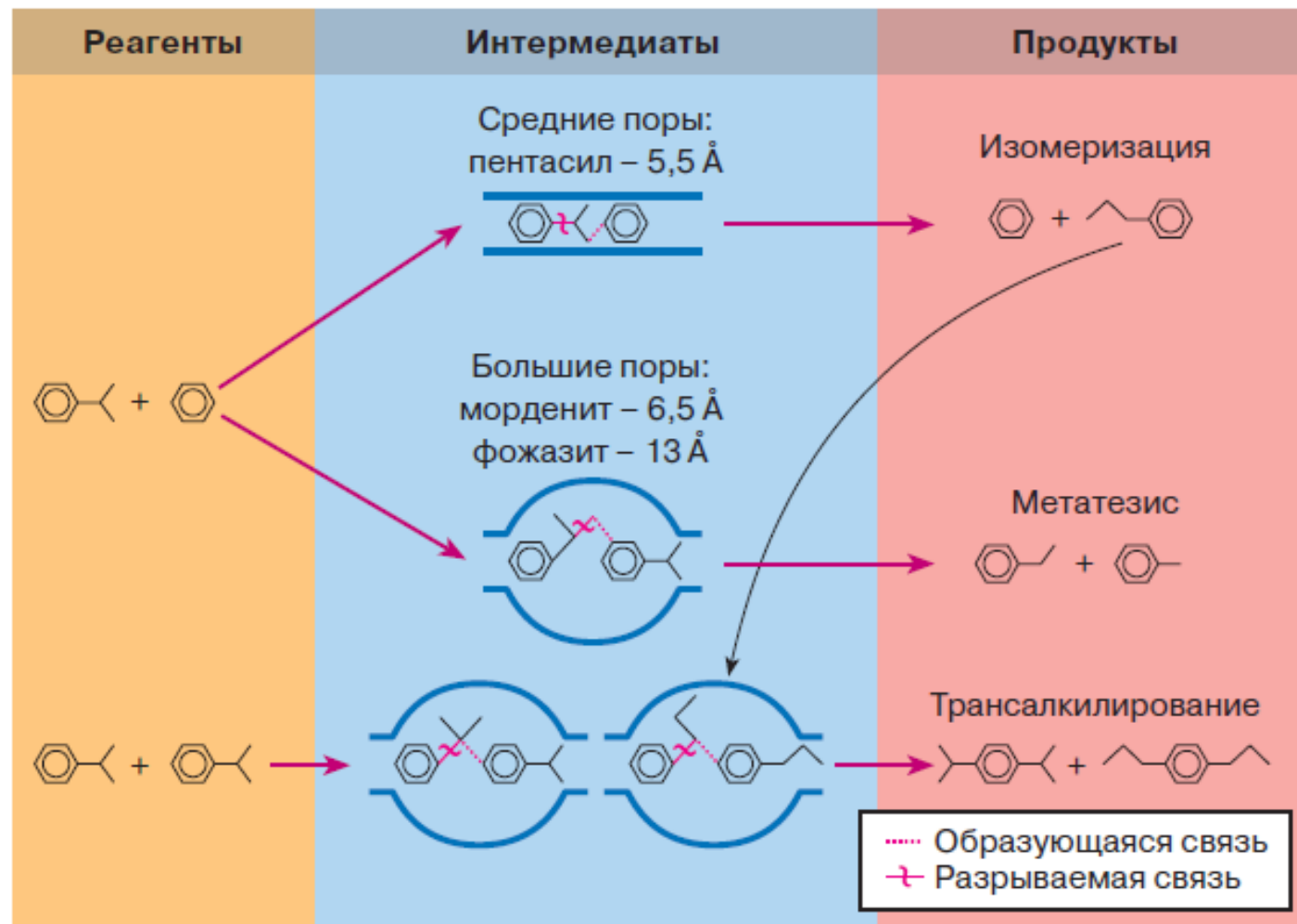


Рис. 3. Молекулярно-ситовое действие цеолитных катализаторов в химических реакциях

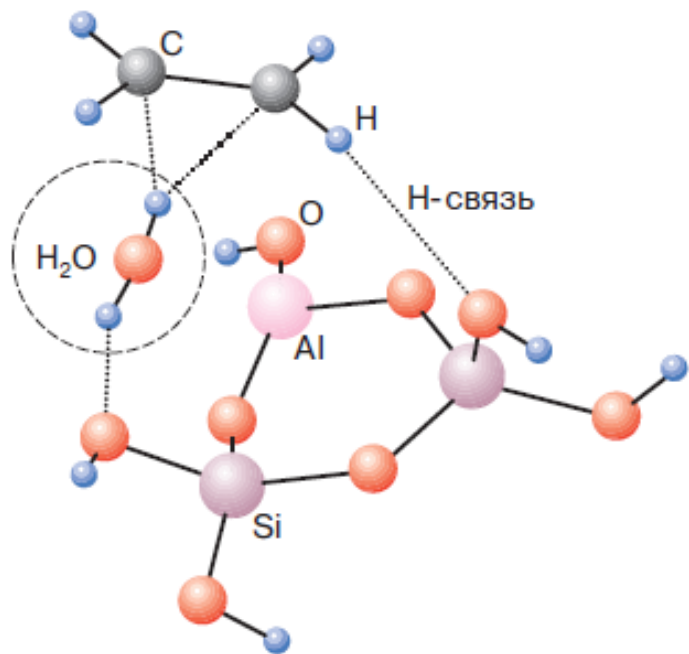


Рис. 4. Комплекс фрагмент цеолита–вода–этилен

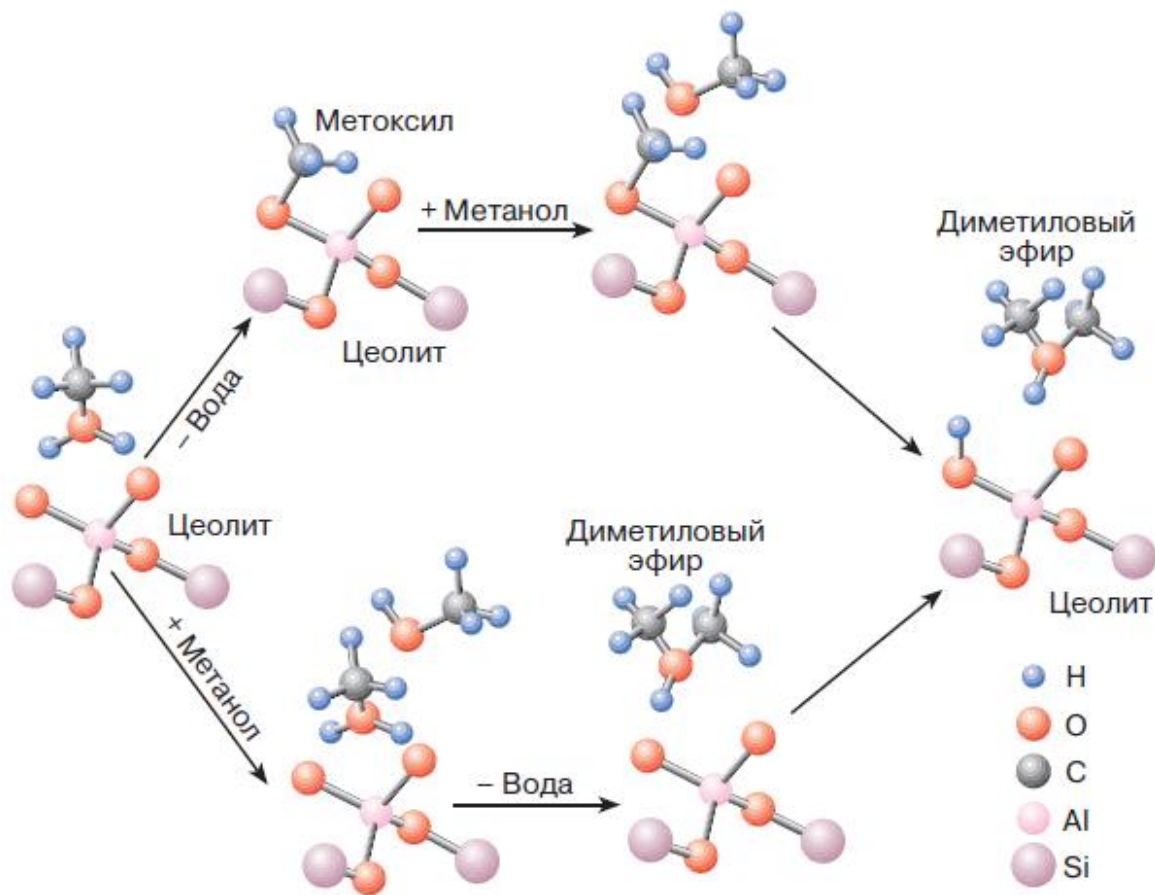


Рис. 5. Схема превращения метанола на пентасиле



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 м²/г.
- Пористость – $60-70$ %;
- Содержание углерода – $88-98$ %;
- Плотность – $0,25-0,6$ г/см³;
- Объем пор – $0,6-1,5$ см³/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 ³	Удельный объем пор, см ³ /г				Удельная площадь поверхности переходных пор, м ² /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 CO₂);
- 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 O₂;

Углеродные носители

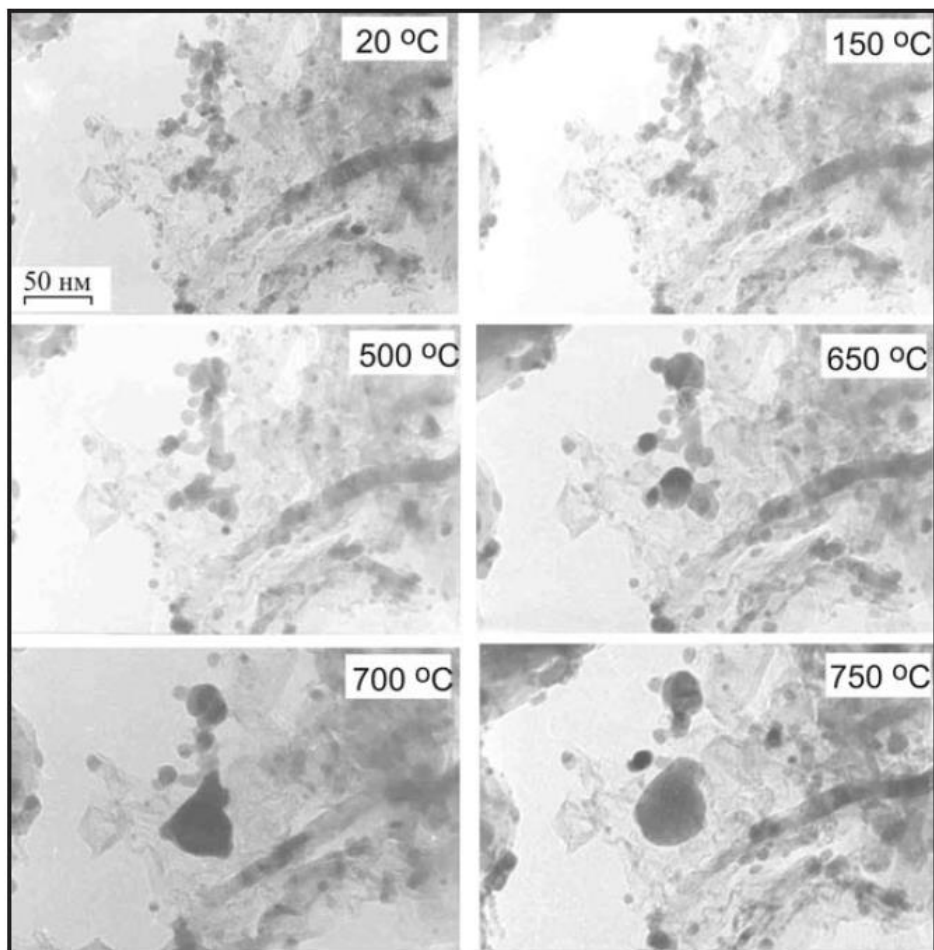


Рис. 22. Миграция атомов металла по поверхности катализатора Pd/C

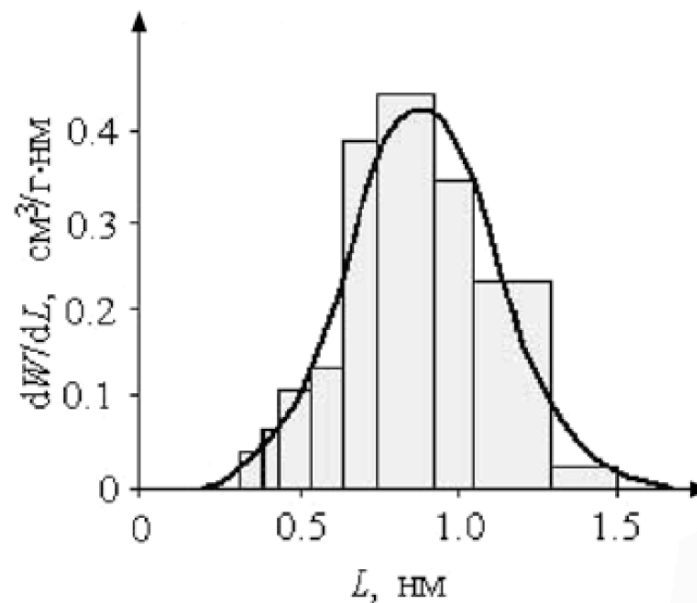


Рис. 31. Кривая распределения объёма микропор по размерам, вычисленная из изотермы адсорбции бензола, и гистограмма этого распределения, полученная методом молекулярных щупов³¹ (ширина каждого столбца определяется как разность между максимальным и минимальным размерами молекулы-щупа)

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 м²/г, непрочный, легкий;
- **Асбест** – жаропрочен, химически инертен, удельная поверхность до 150 м²/г;
- **Диатомит (кизельгур)** - пористость 50-80 %, удельная поверхность 10-50 м²/г, непрочен;
- **Металлокерамические соединения** – пористость до 40 %, высокая теплопроводность, очень высокая прочность;
- **Трепелы** – объем пор 0,8 см³/г, удельная поверхность 100-150 м²/г.

С большой удельной поверхностью:

- **MgO**;
- **Алюмосиликаты**;

