

Носители катализаторов

Роль носителей в катализаторах

Взгляды на роль носителей

- 1) До середины XX в.: носитель – инертный материал, ответственный за поддержание дисперсного состояния активного компонента
- 2) Конец XX в.: *“носитель может и должен рассматриваться как активная часть каталитической системы, так как между носителем и активным компонентом может происходить достаточно сложное взаимодействие вплоть до образования химических соединений”*

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

Роль носителей в катализаторах

- ▶ Диспергирование активного компонента и стабилизация его частиц
- ▶ Повышение термостойкости активного компонента
- ▶ Придание катализатору более высокой прочности в сравнении с индивидуальным массивным активным компонентом
- ▶ Гетерогенизация активного компонента (для гомогенных катализаторов)

- ▶ Модификация электронного состояния и структуры активного компонента
- ▶ Сокатализатор в бифункциональных катализаторах
- ▶ Транспортные функции (молекулярно-ситовой эффект, явление спилловера, тепло-, ионо- и электропроводность)

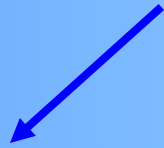
Требования к носителям

- химическая инертность;
- механическая прочность (устойчивость к гидродинамическим нагрузкам, к истиранию);
- стабильность в условиях реакции (он должен выдерживать перегревы до 1000 оС);
- удельная поверхность – обычно желательна большая, но не всегда (гидрирование ацетилена, окисление этилена в этиленоксид);
- пористость, определяемая средним размером пор и распределением объемов пор по радиусам;
- высокая теплопроводность (во избежание локальных перегревов катализатора и для обеспечения быстрого подвода или отвода тепла для экзо- и эндотермических реакций);
- доступность и дешевизна.

Носители гетерогенных катализаторов

Носитель	Поверхность, м ² /г	Примечания
Активный уголь (C)	до 1200	
Оксид алюминия (Al₂O₃)	10 – 400	небольшая кислотность (дегидратация спиртов)
Цеолиты – кристаллические алюмосиликаты (Al₂O₃- SiO₂)	развитая пори- стая структура и поры молеку- лярного размера (5-8 Å).	возможна сильная кис- лотность
Оксид кремния (SiO₂) (силикагель – гель кремниевой кислоты, кварц, горный хрусталь)	100 – 700	более инертен, но менее прочен, чем Al₂O₃
Оксид титана (TiO₂)	40-100	
Оксид циркония (ZrO₂)	50	
Оксид магния (MgO)	50	основные свойства, механически непрочен

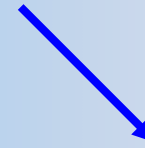
Геометрические формы носителей:



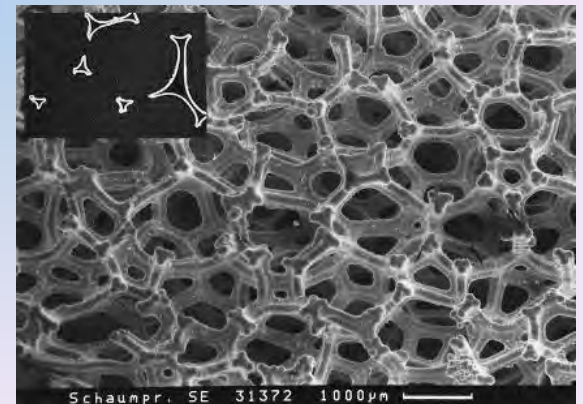
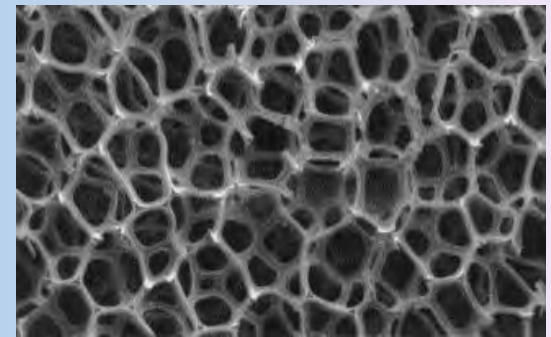
гранулы



СОТОВОЙ структуры



пеноматериалы



- ▶ Носитель должен обладать высокой термической стабильностью в условиях каталитического процесса

Температуры плавления оксидных носителей

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

При оценке термической стабильности носителя принято ориентироваться на значения температур *Таммана* и *Хюттига*

- При *температуре Хюттига* ($\approx 0.3T_{\text{пл.}}$ К) наблюдается заметная поверхностная подвижность атомов. Данная температура важна при оценке устойчивости к спеканию нанесенных на поверхность носителя частиц активного компонента.
- При *температуре Таммана* ($\approx 0.5T_{\text{пл.}}$ К) наблюдается заметная подвижность атомов в узлах кристаллической решетки. При этой температуре с заметной скоростью начинают протекать процессы спекания пористого материала.

Основные синтетические носители

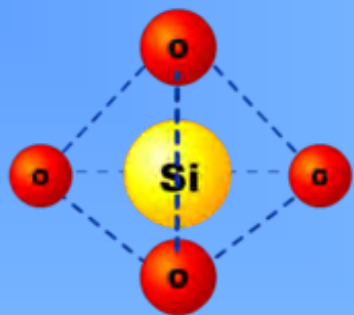
- **Оксиды**
SiO₂ (силикагель), (γ-,η-,α-) Al₂O₃, TiO₂ (рутил, анатаз), ZrO₂, MgO
- **Сложные оксиды (шпинели, цеолиты и др.)**
- **Соли, карбиды – BaSO₄, MgCl₂, MgF₂, SiC, WC**
- **Металлы и сплавы**
- **Углеродные материалы**
- **Полимеры (полистирол, полиамид и др.)**
- **Блочные носители, стекловолокна, мембраны**
- **Композиционные материалы (керамика, керметы и углерод-минеральные композиты и др.)**

Природные минералы, используемые в качестве носителей

- **Кизельгур (или диатомит), пемза**
- **Асбест**
- **Глины**
- **Графит**

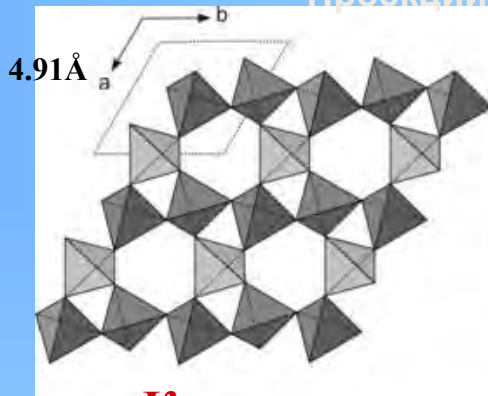
Физико-химические свойства основных синтетических и природных носителей

6.2.1. Диоксид кремния (силикагель) – SiO₂

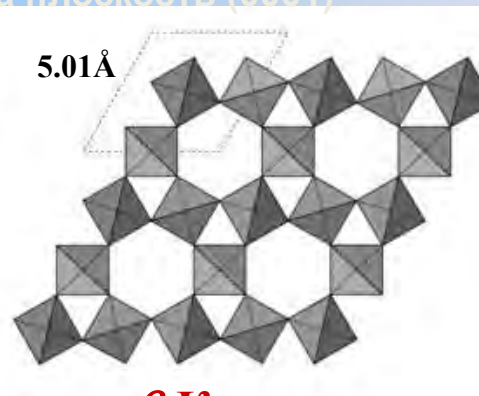


Простейший элемент структуры

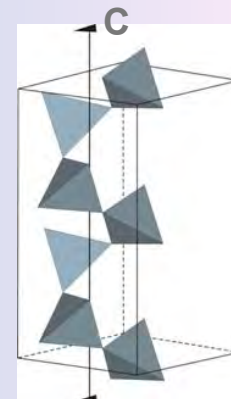
Проекция на плоскость (0001)



α-Кварц
(тригональная)

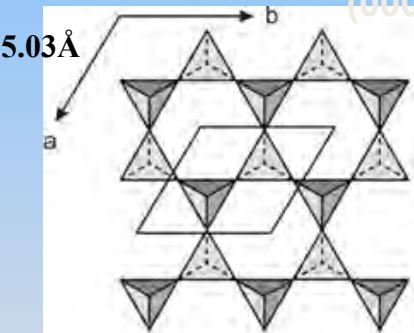


β-Кварц
(гексагональная)

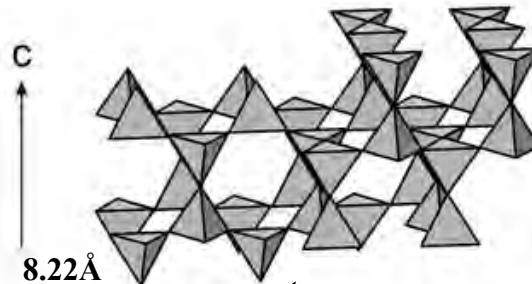


5.40 Å (α)
5.47 Å (β)

(0001)



β-Тридимит
(гексагональная)



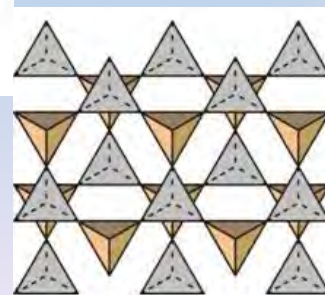
8.22 Å

“цис”

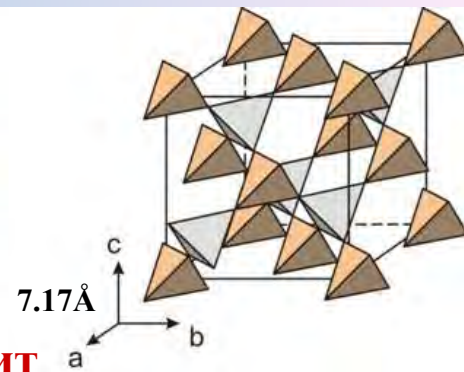
“транс”

Упаковка тридимитовых слоёв

(111) - показано два слоя

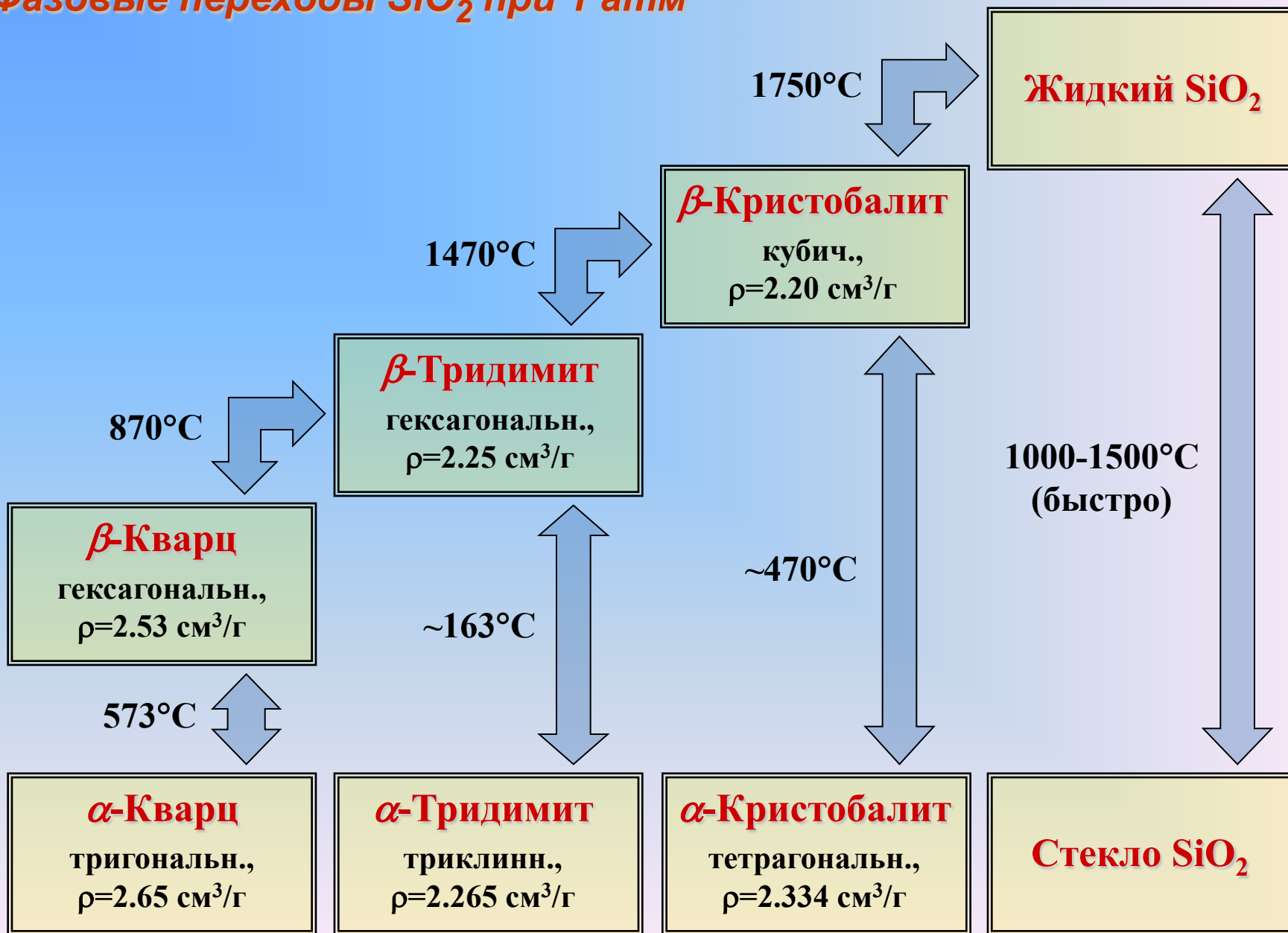


β-Кристаллит
(кубическая)



7.17 Å

Фазовые переходы SiO_2 при 1 атм



Использование SiO_2 в катализе



В качестве носителя применяется преимущественно пористый аморфный оксид кремния – *силикагель*, из природных материалов – *кизельгур*, *пемза*

Носитель для диспергирования активного компонента:

- металлов: Pt, Pd, Ni
- расплавов $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$,
- оксидов Cr, Mo, V, W, Ti и др.,
- кислот (H_3PO_4),
- солей

Собственная каталитическая активность незначительна

▶ Золь-гель метод

- осаждение из растворов силиката натрия действием минеральных кислот или CO_2
- гидролиз SiCl_4 или Si(OR)_4 водой

☑ Сушка гелей осуществляется

- в обычных условиях (получение *ксерогеля*),
- в сверхкритических условиях (получение *аэрогеля*)

▶ Осаждение в виде коагеля

- осаждение из растворов силиката натрия при введении легко-гидролизующихся солей (Cu^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+) с последующим удалением катионов промывкой растворами кислот

▶ Пламенный гидролиз SiCl_4 с образованием *аэросила* – непористого мелкодисперсного порошка

Основные характеристики силикагелей

▶ *Пористый материал, первичные частицы глобулярной структуры*

▶ *Термическая стабильность - высокая*

☑ Для чистого силикагеля – до 1000°C, однако присутствие примесей Na⁺ (Ca²⁺) способствует его спеканию при более низких температурах

▶ *Формуемость - хорошая*

▶ *Механическая прочность – высокая*

☑ однако крайне низкая для аэрогелей и аэросилов

▶ *Текстурные свойства - варьируются в широких пределах*

$S_{\text{БЭТ}}$	5 - 800 м ² /г	
$V_{\text{пор}}$	0.3 - 2.5 см ³ /г,	4 - 14 см ³ /г (аэрогель)
$R_{\text{пор}}$ (средний)	1 - 100 нм	
Насыпной вес	0.03 (аэрогель) - 0.15 (аэросил) - 0.9 г/см ³	

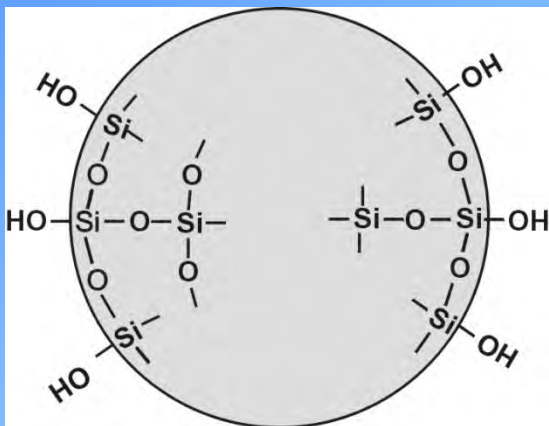
$$S_{\text{БЭТ}} \approx \frac{6\pi}{\rho d_{\text{золь}}}$$

▶ *Химическая стойкость – высокая*

– растворим при pH > 10, а также в растворах HF,

– при t > 600°C в присутствии пара и газов-восстановителей может сублимировать и блокировать активный компонент катализатора или уноситься из реактора

Химия поверхности силикагеля



Si—OH силанольные группы
Si—O—Si силоксановые группы

$pH_{ИЭТ} \sim 1.9$

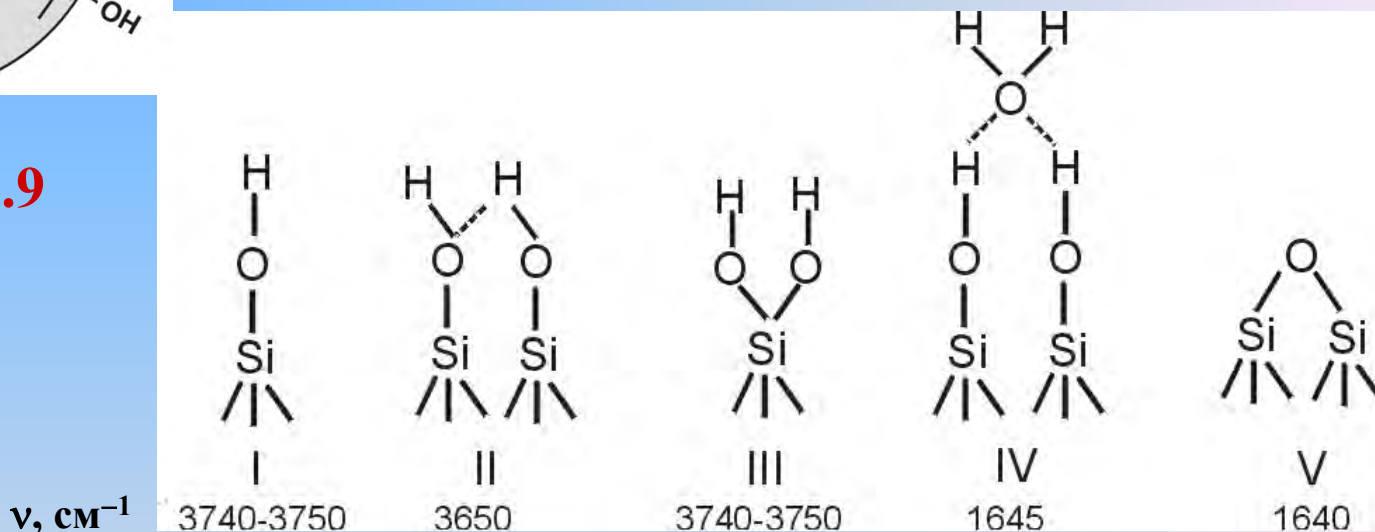
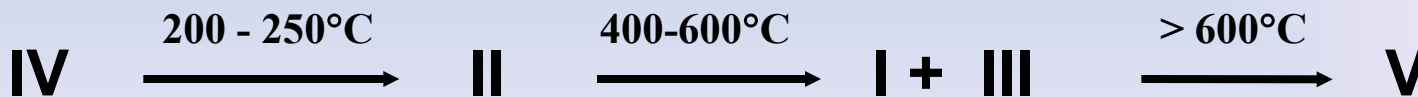


Схема дегидроксилирования поверхности SiO_2 при прокаливании

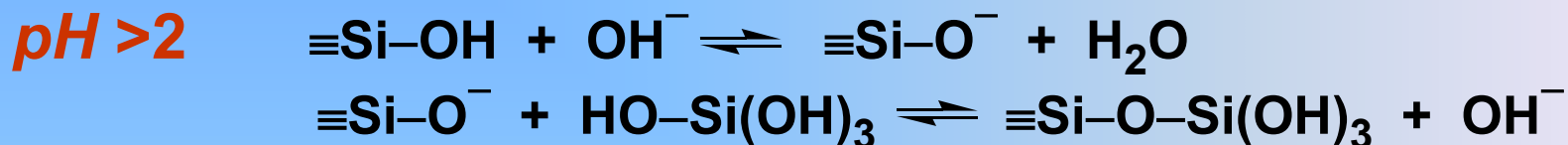
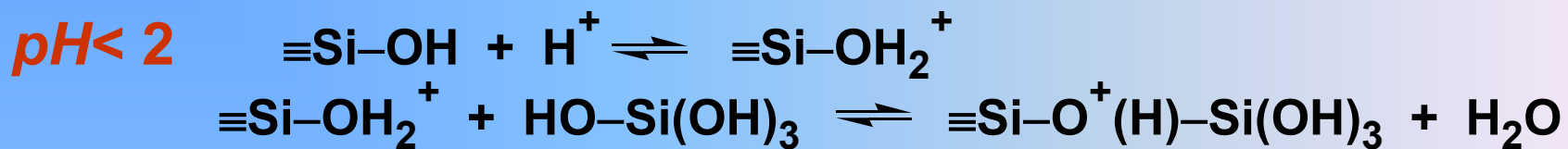


Поверхностная
концентрация
группировок

8-9 мкмоль/ м^2

2-3 мкмоль/ м^2

Механизмы роста частиц золя SiO₂ при различных pH среды



Два различных механизма роста частиц золя вблизи ТНЗ за счет присоединения незаряженного мономера кремневой кислоты: в результате частицы укрупняются, взаимно связываются через силоксановые фрагменты и коагулируют.

4 < pH < 7 область быстрого агрегирования частиц

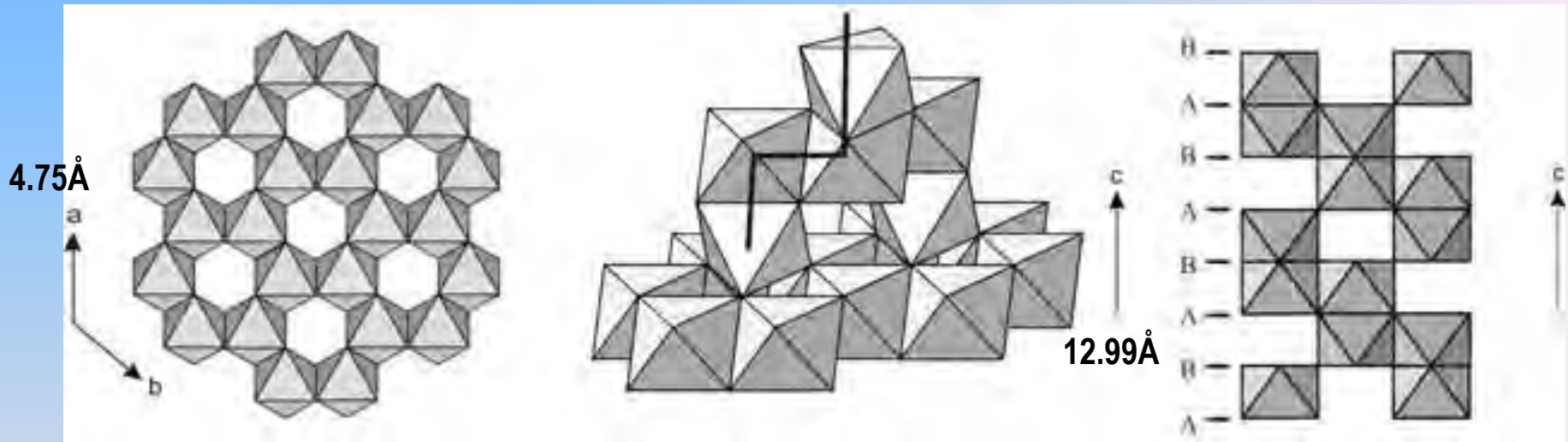
pH > 7 вплоть до pH 10.5 отрицательный заряд частиц возрастает, поэтому растут и силы взаимного отталкивания

pH 8-10 в отсутствие солевого фона золи стабильны. В этой области продолжается рост частиц без их агрегации

6.2.2. Оксид алюминия – Al_2O_3

Корунд, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (тригональная)

☞ Структуру корунда можно представить как ПГУ из O^{2-} , в которой $\frac{2}{3}$ октаэдрических пустот занято катионами Al^{3+} , причём распределение вакантных октаэдров задает тригональную симметрию корунда



Строение слоя, состоящего из заполненных октаэдрических позиций и параллельного плоскости $\{0001\}$

Зигзагообразные колонки вдоль оси C , составленные из заполненных октаэдров соседних слоёв.

Слои повернуты на 60° (180°) и сдвинуты так, что вакантные октаэдры промежуточного слоя закрываются заполненными октаэдрами соседних слоев

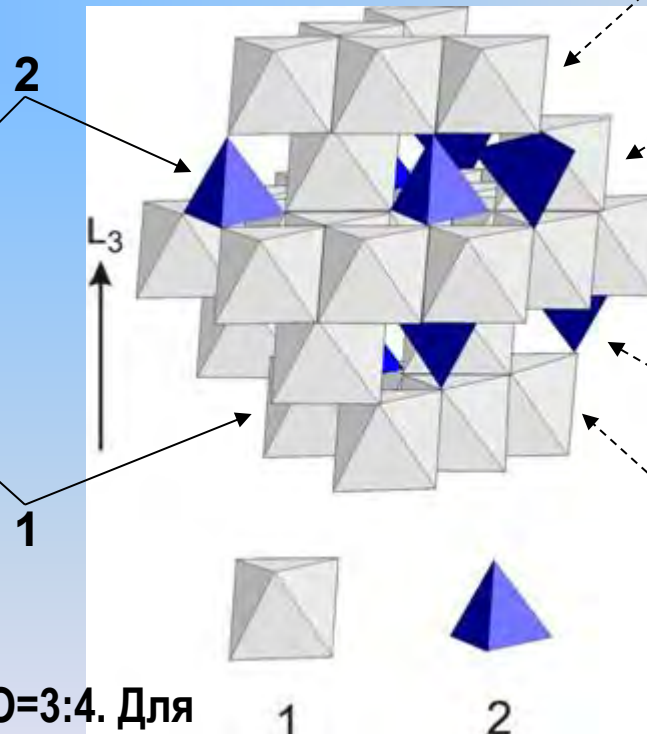
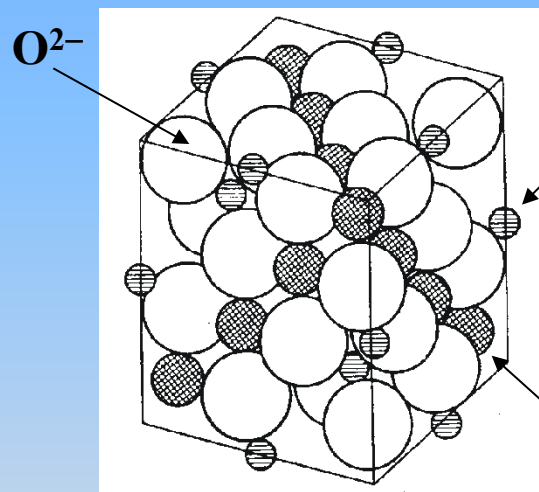
Характер заполнения катионами Al^{3+} октаэдрических пустот в ПГУ из анионов O^{2-} , определяющий тригональную симметрию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Переходные фазы: χ -, θ -, κ -, γ -, η -, δ - Al_2O_3
Общая формула: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$)

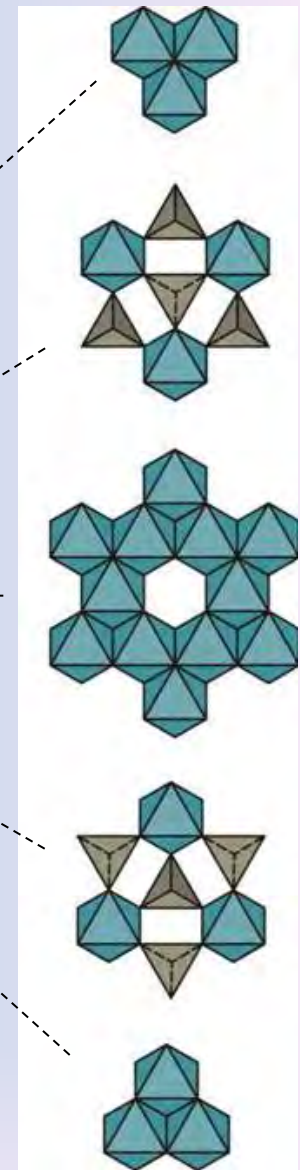
- Получают дегидратацией природных и синтетических гидроокисей алюминия: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (*гиббсит, байерит*) и $\text{AlO}(\text{OH})$ (*бемит, псевдобемит*)
- Метастабильны, но переход в α - Al_2O_3 крайне затруднён, что обуславливает их термостабильность в довольно широком диапазоне температур
- Имеют дефектные гексагональную (χ -, κ -) или шпинельную (θ -, γ -, η -, δ -) структуры, отличаясь друг от друга типом дефектов и их распределением в объёме кристаллитов. Обычно сосуществуют и содержат заметное количество Al_2O_3 в аморфном состоянии
- Обладают развитой пористостью и поверхностью, особенно χ -, κ -, η - и γ - формы ($\leq 500 \text{ м}^2/\text{г}$)
- Тип получаемого оксида алюминия однозначно зависит от природы исходного гидроксида и условий прокаливания (T , P , скорость удаления паров H_2O)

Структура шпинели $M^{II}M_2^{III}O_4$

☞ Структуру шпинели можно представить как ПКУ из O^{2-} , в которой катионы закономерным образом распределены по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам, причём всего $\frac{1}{8}$ тетраэдрических и $\frac{1}{2}$ октаэдрических пустот заполнено



Позиции:
1 - октаэдрические
2 - тетраэдрические



Для шпинелей соотношение Э/О=3:4. Для Al_2O_3 Э/О=2:3, т.е. у него дополнительное количество пустот вакантно: в $\gamma-Al_2O_3$ преимущественно октаэдрических, а в $\eta-Al_2O_3$ – тетраэдрических

Использование Al_2O_3 в катализе

Носитель для диспергирования активного компонента

- металлов: Ag, Au, Pt, Pd, Ni, Cu
 - сульфидов: W, Co-Mo,
 - простых и смешанных оксидов Mn, Cr, V, Mo, Ni, Cu и др.,
- В качестве носителей применяются, в основном, различные формы пористого «активного» оксида алюминия (преимущественно γ - и η - Al_2O_3), гораздо реже непористая α - Al_2O_3

Катализатор

Собственная каталитическая активность:

незначительна – для α - Al_2O_3 ,

высока – для «активных» оксидов (особенно для η - и γ - Al_2O_3)

- активация Н–Н, С–Н, С–С связей, кислотно-основной катализ, синтез Клауса
- сокатализатор в бифункциональных системах

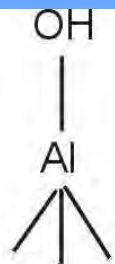
Основные характеристики «активного» оксида алюминия

- ▶ *Термическая стабильность* - высокая (до 1000°C)
- ▶ *Формуемость* - хорошая
- ▶ *Механическая прочность* – высокая
- ▶ *Текстурные свойства* - варьируются в широких пределах

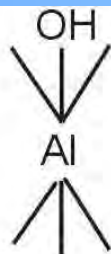
$S_{\text{БЭТ}}$	10 – 250 – 550 м ² /г
$V_{\text{пор}}$	0.3 – 0.85 – 6.0 см ³ /г
$R_{\text{пор}}$ (средний)	10 - 60 нм
Насыпной вес	0.2 - 0.8 – 0.05 г/см ³

- ▶ *Химическая стойкость* – средняя
 - амфотерен, растворим в сильных кислотах и щелочах,
 - при нагревании с оксидами MeO (Me = Ca, Mg, Cu, Ni) при 500-600°C образует шпинели

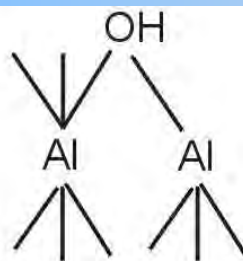
Химия поверхности «активного» оксида алюминия



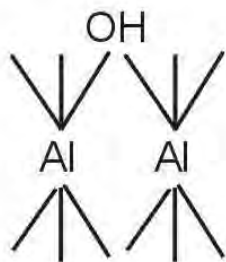
Ia (3760 -3780 cm^{-1})
Грани (110),(111)



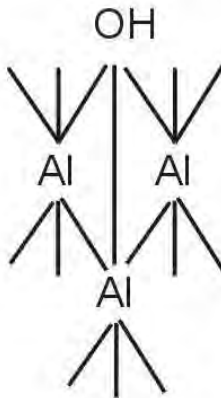
Ib (3785 -3800 cm^{-1})
Грани (100),(110),(111)



IIa (3730-3735 cm^{-1})
Грань (111)



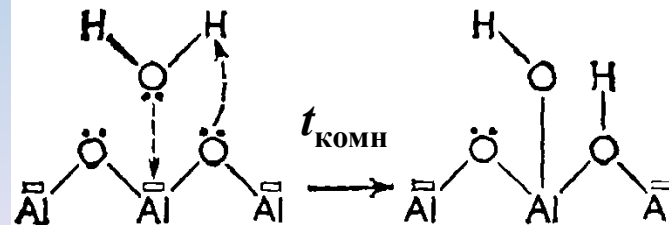
IIb (3740-3745 cm^{-1})
Грани (110), (111)



III (3700-3710 cm^{-1})
Грань (111)

$pH_{ИЭТ}$	Форма Al_2O_3
2.3-3.0	α - (корунд)
7.5-9.5	α - (сапфир)
7.4-8.6	γ -

Адсорбция H_2O на дегидроксилированной поверхности Al_2O_3



$\bar{\text{Al}}$ - кислота Льюиса
 $\bar{\text{O}}$ - основание Льюиса

Поверхностная концентрация OH групп:
 $\eta - > \gamma - \gg \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

Получение носителей на основе Al_2O_3 Промышленные технологии



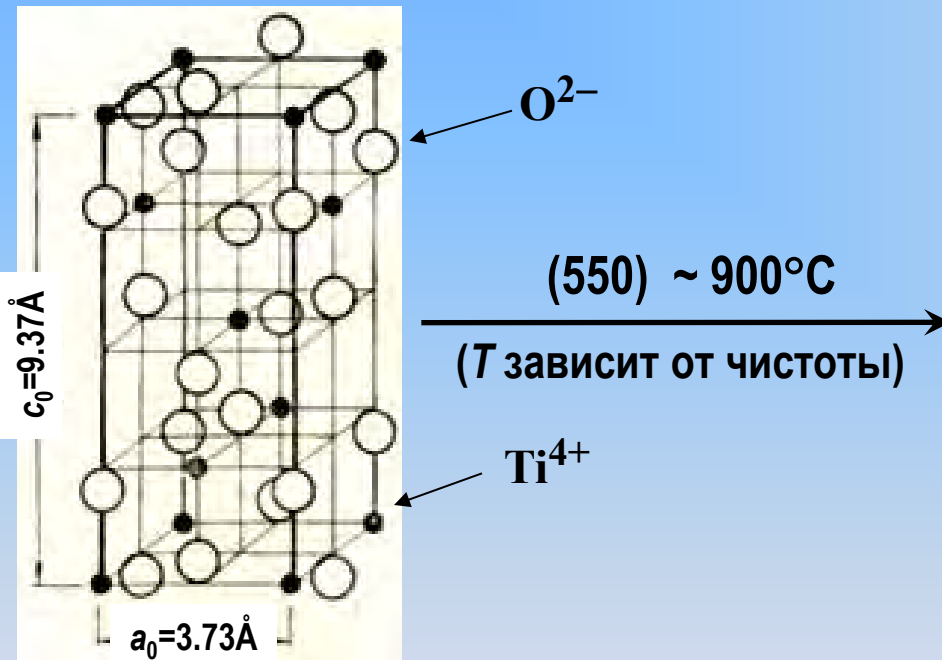
6.2.3. Диоксид титана – TiO_2

Аллотропные формы:

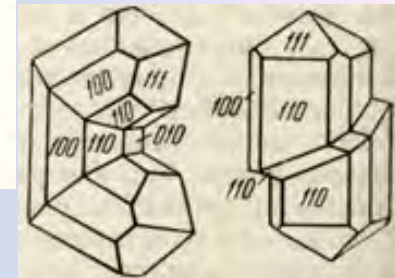
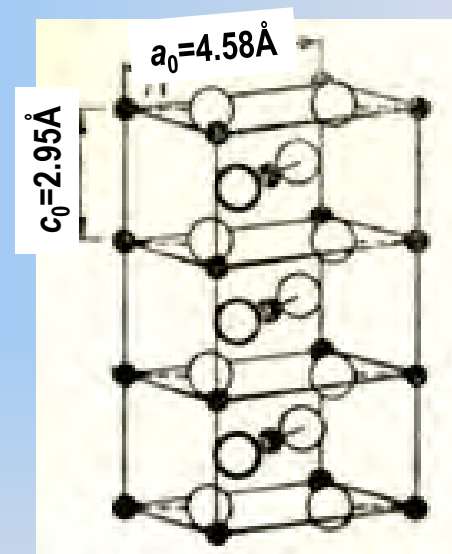
Ана́таз
(тетрагональная)

Брукит
(ромбоэдрическая)

Рутил
(плотная тетрагональная)



(550) ~ 900°C
(T зависит от чистоты)



Ана́таз: ПКУ из ионов O^{2-} .

Координационные числа те же, что для рутила (6:3), но геометрические формы координации искажены, поскольку октаэдры TiO_6 имеют по четыре общих ребра

Рутил: искаженная ПГУ из ионов O^{2-} .

Каждый октаэдр TiO_6 имеет два общих ребра с соседними октаэдрами. Для минералов группы рутила характерны двойники и тройники срастания

Основные характеристики диоксида титана

- ▶ *Термическая стабильность* - средняя у анатаза (до 500-800°C), высокая у рутила
- ▶ *Формуемость* – плохая (за исключением гелей)
- ▶ *Механическая прочность* – низкая (кроме полученных из гелей)
- ▶ *Текстурные свойства*

$S_{\text{БЭТ}}$	3-10 м ² /г (рутил) – 60-250 (анатаз) – 600 (золь-гель)
$V_{\text{пор}}$	0.2 – 0.5 см ³ /г (анатаз) – 2.1 (золь-гель)
$R_{\text{пор}}$ (средний)	1 – 20 нм
- ▶ *Химическая стойкость* – средняя
 - амфотерен, растворим в HF, сильных кислотах и щелочах,
 - сильными восстановителями восстанавливается до поверхностных соединений Ti^{3+}
- ▶ $pH_{\text{ИЭТ}}$ – 4.7 (рутил), 6.0-6.7 (анатаз)
- ▶ *Полупроводник* – $\phi = 3.1-3.2$ эВ (рутил), 3.3-3.4 эВ (анатаз)

Использование TiO_2 в катализе

- ☑ В качестве носителя применяется, в основном, анатаз, брукит и рутил практически не используются

Носитель для диспергирования активного компонента:

- металлов: Pt, Pd, Ni

- ☑ Сильное взаимодействие металл-носитель \Rightarrow необычные каталитические свойства, “наползание” носителя на частицы металлов

- оксидов Mn, V

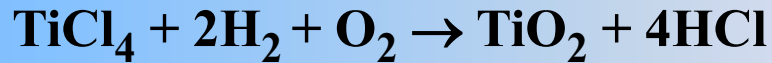
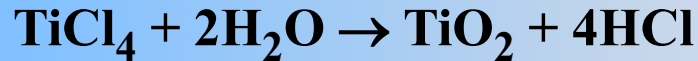
- ☑ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ лучший катализатор парциального окисления органических соединений
 - окисление метанола в формальдегид (80%-ный выход),
 - окисление ароматических углеводородов в присутствии NH_3 в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$,
 - разложение изопропанола в ацетон или пропилен,
 - окисление о-ксилола во фталевый ангидрид, пропана в малеиновый ангидрид
- ☑ $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ окисляет CH_3OH в CH_2O с 80%-ным выходом, тогда как $\text{MnO}_2/\text{ZrO}_2$ (CeO_2 , Al_2O_3 или MgO) – до CO_2

Собственная каталитическая активность незначительна

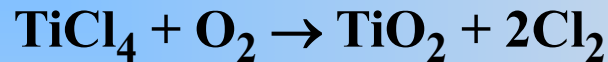
Фотокатализатор (анатаз)

Получение носителей на основе TiO_2

Гидролиз TiCl_4 :

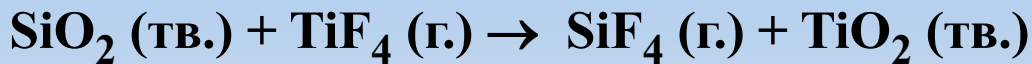


Окисление TiCl_4 при 900-1000°C:



Гидролиз алкоксидов $\text{Ti}(\text{OR})_4$ по золь-гель методу

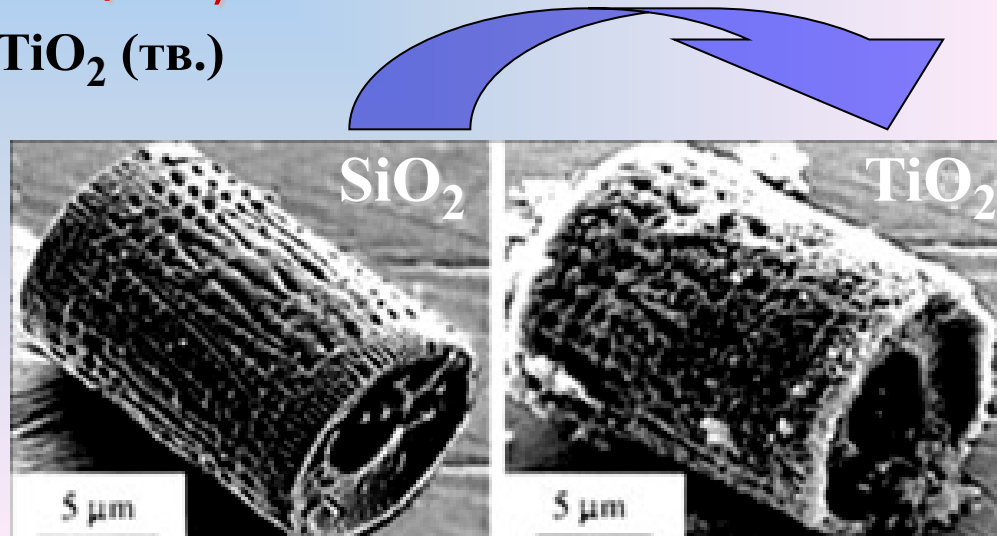
Гетерофазный метод (химическое замещение):



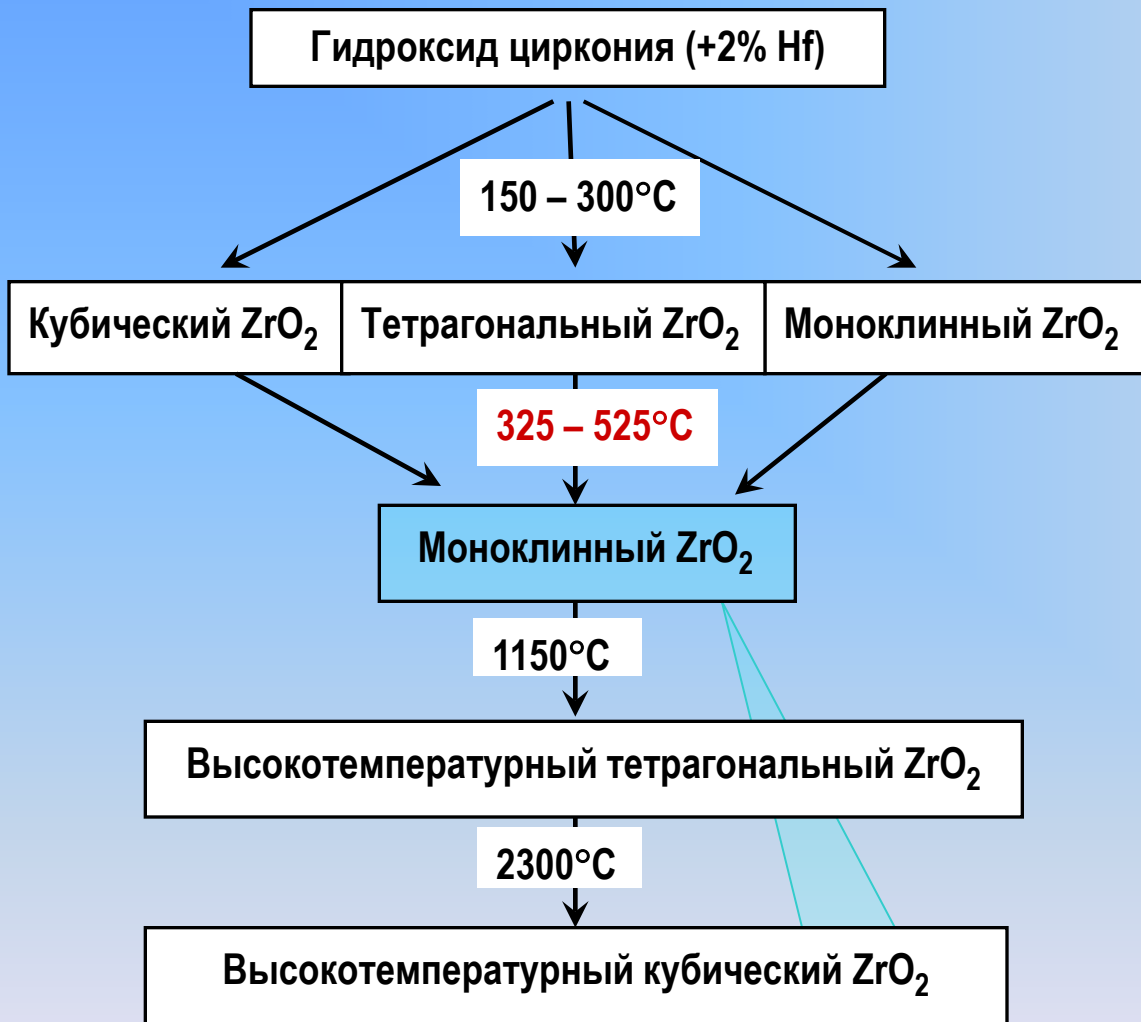
$$t_{\text{субл}}, \text{ }^\circ\text{C} \quad 285 \quad -91$$

Молекулярное наслаивание:

создание поверхностных слоёв из TiO_2 в инертной пористой матрице



6.2.4. Диоксид циркония – ZrO_2



Основные характеристики

- ▶ Тугоплавкий оксид
- ▶ Высокая механическая прочность
- ▶ Не растворим в минеральных кислотах (кроме HF и H_2SO_4) и щелочах
- ▶ Высокая устойчивость к действию водяного пара
- ▶ Склонен к сильному взаимодействию с металлами, что способствует стабилизации их дисперсного состояния
- ▶ $pH_{изт} = 4$ (прокалённый) - 6.7 (гидратированный)

Низкая величина поверхности моноклинной фазы из-за низкой температуры фазового перехода

Использование ZrO_2 в катализе

👉 В качестве носителя применяется ZrO_2 , прокалённый при $500^\circ C$

*Носитель для катализаторов
высокотемпературных процессов:*

- получение синтез-газа паровой конверсией метана
- восстановление NO_x
- окисление CO
- синтез Фишера-Тропша
- гидрообессеривание
- дегидрирование этилбензола в стирол

*Промотированный SO_4^{2-} – активный катализатор
кислотного типа:*

- изомеризация алканов
- нитрование бензола

6.2.5. Оксид магния – MgO

Структура: кубическая (NaCl)

Основные характеристики

- ▶ Очень тугоплавкий оксид
- ▶ Неудовлетворительная механическая прочность
- ▶ Плохо формуется
- ▶ Химически нестоек
- ▶ $pH_{\text{ИЭТ}} = 12.4$

Использование в катализе

- Модельный носитель щелочного типа
- Носитель для металлов
 - Ru-Cs/MgO – синтез аммиака
 - Pd/MgO – глубокое окисление
- Носитель для оксидов
 - V₂O₅/MgO – окислительное дегидрирование пропана в пропилен

Получение носителей на основе MgO

Термическое разложение

- солей: MgCO₃, MgC₂O₄
- брусита (или осажденного гидроксида): Mg(OH)₂

Гидролиз алкоксидов Mg(OR)₂ по золь-гель методу

Влияние способа получения и режима сушки на величину удельной поверхности предшественника $Mg(OH)_2$ и конечного MgO

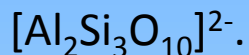
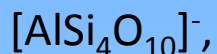
Метод	Реагенты	Растворитель	Режим сушки	$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$		
				$Mg(OH)_2$	$MgO_{(t^{\circ}C)}$	Материал
1. Осаждение	$Mg(NO_3)_2$ KOH	вода	В токе воздуха	84	124_{600}	Пористый оксид
2. Золь – гель	$Mg(OC_2H_5)_2$ H_2O	этанол	В токе воздуха	107	40_{600}	Пористый оксид
3. Золь – гель	$Mg(OCH_3)_2$ H_2O	метанол	Сверхкритическая	581	250_{500}	аэрогель
4. Золь – гель	$Mg(OCH_3)_2$ H_2O	Метанол / толуол	Сверхкритическая	641	475_{500} 412_{550}	аэрогель
5. Золь – гель	$Mg(OCH_3)_2$ H_2O	Метанол /толуол = 1,6	Сверхкритическая	1011	522_{500}	аэрогель

Сочетание золь-гель метода с сушкой в сверхкритических условиях приводит к получению ультрадисперсного аэрогелевого MgO

Алюмосиликаты

Алюмосиликаты - группа природных и синтетических силикатов, содержащих в составе комплексных анионов алюминия и кремния.

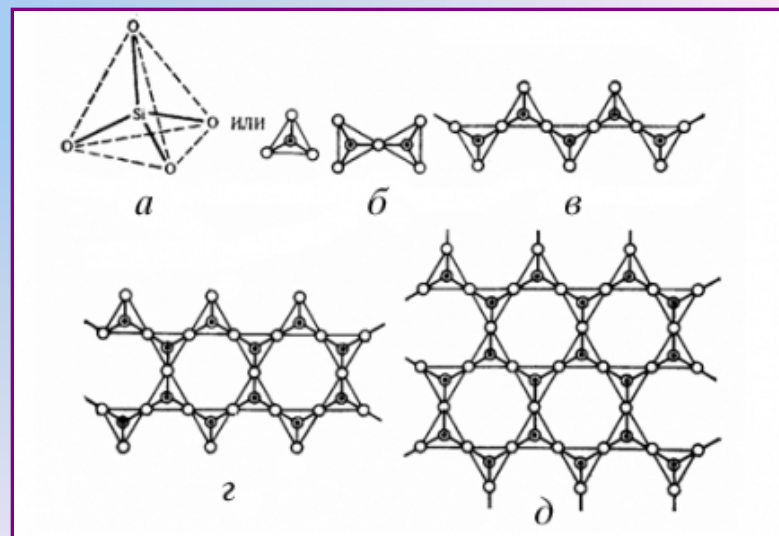
Типичные примеры:



Основным «строительным кирпичиком» силикатов и алюмосиликатов является атом кремния или алюминия, окруженный четырьмя атомами кислорода, – *кремне (алюмо) кислородный тетраэдр* $\text{SiO}_4(\text{AlO}_4)$. Многообразие алюмосиликатов объясняется разными способами соединения этих тетраэдров, которые обычно сочленяются вершинами с образованием связей Si-O-Si и Si-O-Al .

Способы соединения кремне(алюмо)силикатных тетраэдров:

- а) отдельный тетраэдр,
- б) два тетраэдра с общей вершиной,
- в) фрагмент простой цепи,
- г) фрагмент «ленты»,
- д) фрагмент «листа».



соединение должно быть электронейтральным

Цеолиты

Цеолиты - это пористые кристаллические алюмосиликаты с каркасной структурой, характеризующиеся также регулярной геометрией пор.



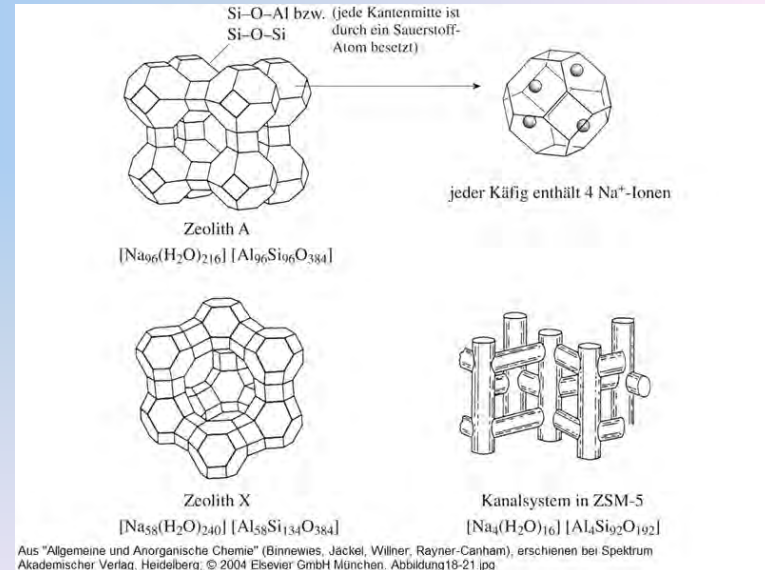
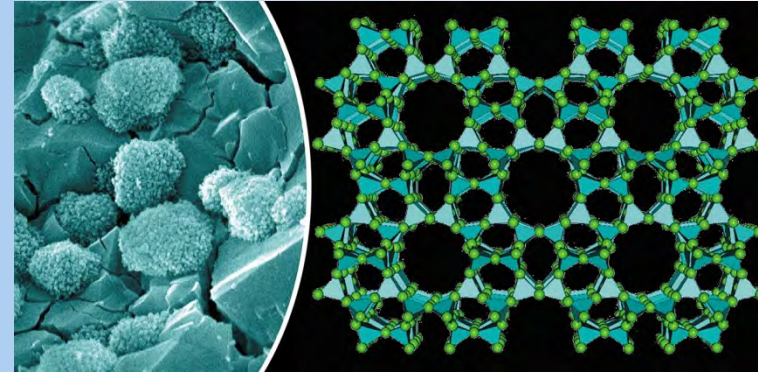
Цеолиты обладают: селективными, адсорбционными и ионообменными свойствами.
Важная особенность цеолитов - возможность варьирования химического состава кристаллов и геометрических параметров внутрикристаллических пор.

Природные цеолиты:

- ▶ клиноптилолит;
- ▶ анальцим;
- ▶ эрионит;
- ▶ гейландит;
- ▶ лаумонит;
- ▶ морденит.

В природе цеолиты образуются в результате гидротермального синтеза.

В промышленных масштабах используют синтетические цеолиты

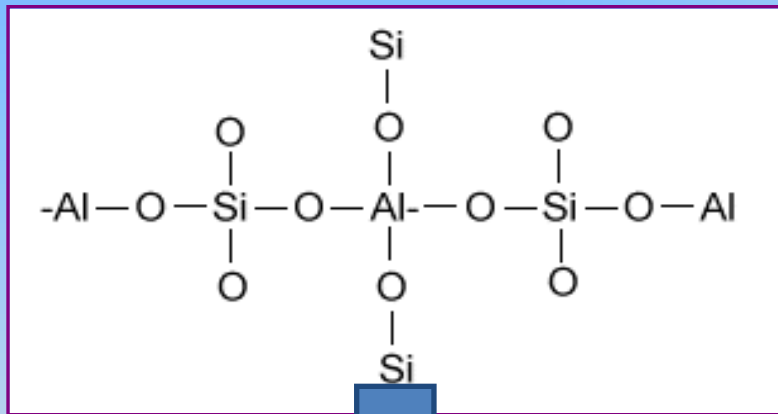


более 600 структурных типов

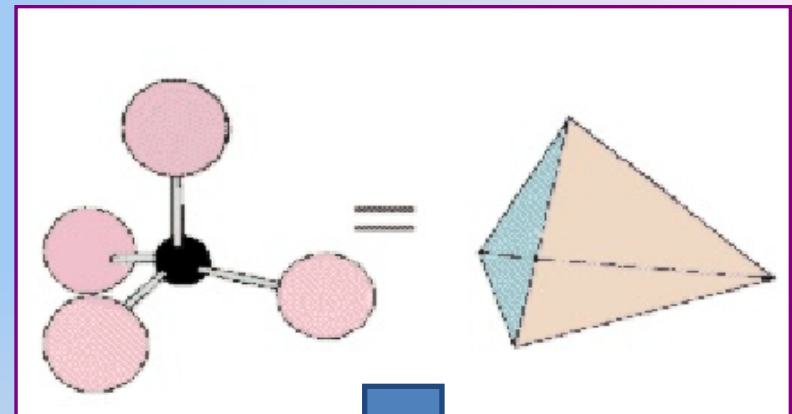
Структура цеолитов

Цеолитный каркас складывается из *тетраэдров*, каждый из которых состоит из T - атомов ($T = \text{Si}, \text{Al}$ и т.д.), связанных при помощи ионов кислорода (TO_4 – первичная структурная единица). Основные строительные блоки цеолитной структуры состоят из трёх, четырёх, пяти или шестичленных колец (n -ЧК).

Цеолиты, содержащие 8-, 10- и 12- ЧК, в основном известны как *мелко-, средне - и крупно -* пористые.



Основная структура цеолита



Первичная структурная единица TO_4

В идеальном случае состав цеолитов может быть выражен формулой



где M^{I}_x и M^{II}_y - одно- и двухвалентные катионы соответственно.