


Научные основы приготовления катализаторов

Основные этапы и методы приготовления катализаторов

Метод приготовления промышленного катализатора

- Должен обеспечить получение эффективного катализатора (см. лекц. 3 – требования к эффективным катализаторам),
- Должен давать воспроизводимые результаты,
- Должен быть по возможности простым, помехоустойчивым и не требовать сложного оборудования,
- Должен хорошо масштабироваться,
- Должен быть экономически целесообразным,
- Должен быть экологически безвредным

☺ Лабораторные и модельные катализаторы обычно свободны от этих предрассудков

 **Приготовление катализаторов – многостадийный процесс. Эти стадии подразделяют на группы, или «этапы».**

Этап 1: Выбор и подготовка исходных веществ

Этап 2: Получение каким-либо методом активного компонента (или его непосредственного предшественника) с заданным составом и свойствами

Этап 3: Переработка катализаторной массы в товарный продукт (изделие) – формование

Этап 4: Сушка

Этап 5: Пассивация или активация конечного катализатора

- Последовательность стадий синтеза катализатора не всегда совпадает с нумерацией этапов,
- Этапы 3, 4 и/или 5 могут отсутствовать

Этап 1

Выбор и подготовка исходных веществ

Исходные вещества (сырье) для приготовления катализаторов

Виды исходных веществ:

соли, комплексы, оксиды, элементоорганические соединения, силикаты и алюминаты щелочных металлов, золи, природные минералы, искусственные пористые минеральные и полимерные тела (носители), газы, неорганические и органические растворители и т.п.

Критерии выбора исходных веществ:

- химический состав будущего катализатора,
- вся совокупность физико-химических процессов его синтеза,
- стоимость и дефицит

Основные требования к исходным веществам:

- постоянство химического и фазового состава,
- постоянство дисперсного и гранулометрического состава,
- определенная влажность,
- отсутствие компонентов, приводящих к экологически вредным выбросам,
- отсутствие примесей, способных загрязнить конечный катализатор и сократить его срок службы

Подготовка исходных веществ для приготовления катализаторов

Виды подготовки:

- сушка до регламентированной влажности,
- измельчение и рассев (фракционирование),
- приготовление растворов,
- получение зольей,
- дополнительная очистка и кондиционирование (в основном, для приобретенных носителей).

Особенности подготовки зависят от выбранного метода синтеза катализатора, а также вида и качества доступного сырья

Измельчение

Оборудования для измельчения

- **раскалывающего и разламывающего действия:**
щековые, конусные, зубо-валковые дробилки и др.,
- **раздавливающего действия:**
гладковалковые дробилки, ролико-кольцевые мельницы и др.,
- **истирающе-раздавливающего действия:**
бегуны, катково-тарельчатые, шаро-кольцевые мельницы и др.,
- **ударного действия:**
молотковые измельчители, дезинтеграторы, центробежные, барабанные и газоструйные мельницы и др.,
- **ударно-истирающего и колющего действия:**
вибрационные, планетарные, вибро-кавитационные (или коллоидные) мельницы.



ЭНЕРГОНАПРЯЖЕННОСТЬ

Измельчение

ДРОБЛЕНИЕ (кусовой материал)

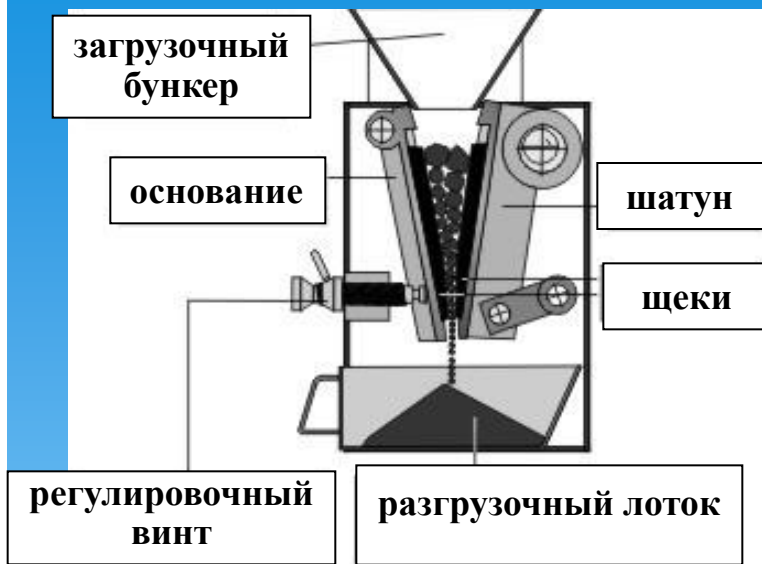
- ▶ *Грубое* – до 100 мм:
(щековые, конусные и шнековые дробилки)
- ▶ *Среднее* – 100 - 20 мм:
(валковые дробилки, ударно-центробежные мельницы)
- ▶ *Мелкое* – 20 - 1 мм:
(валковые и зубчатые дробилки, молотковые мельницы, бегуны)

ПОМОЛ (мелкозернистый материал)

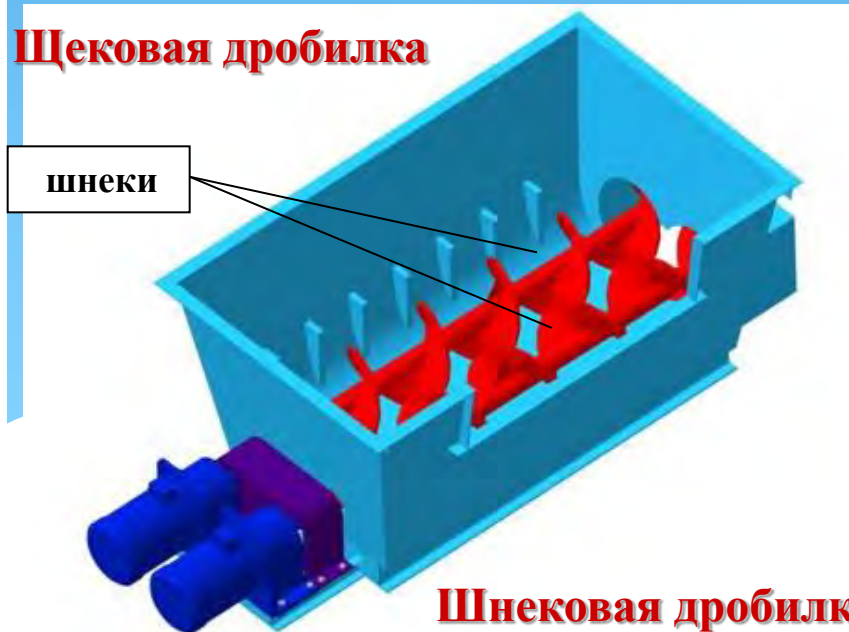
- ▶ *Грубый* – 1 - 0.1 мм
(дезинтеграторы, роторные и валковые мельницы)
- ▶ *Тонкий* – 100 - 1 мкм
(истиратели, струйные, вихревые, вибрационные и шаровые мельн.)
- ▶ *Сверхтонкий* – 1 - 0.1 мкм
(планетарные и коллоидные мельницы)

Выбор дробильно-помольного оборудования определяется физическими свойствами материала и требованиями, предъявляемыми к продуктам размола

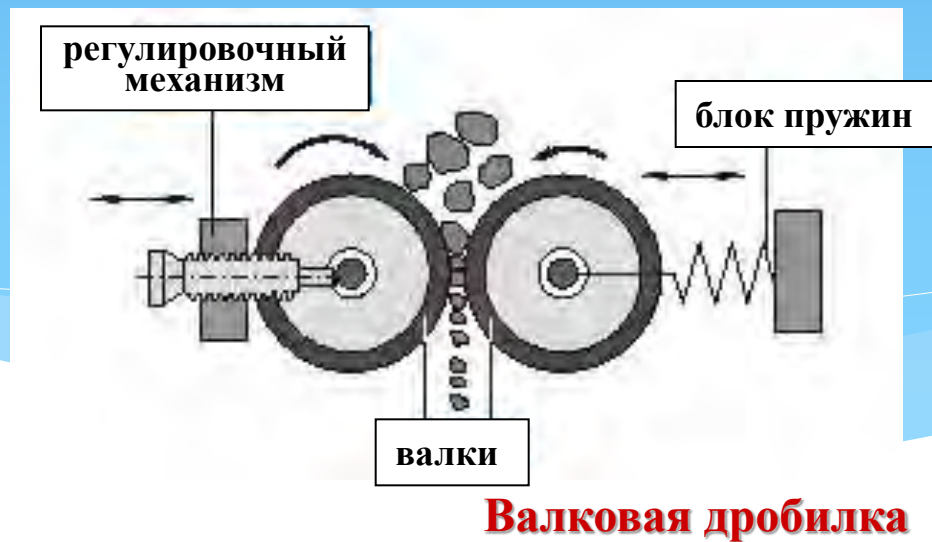
Примеры устройства механизмов для грубого дробления



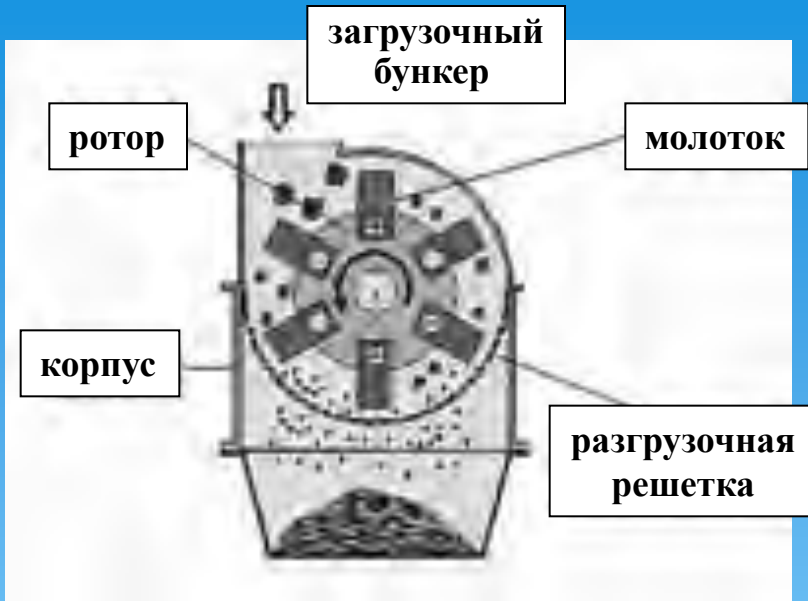
Щековая дробилка



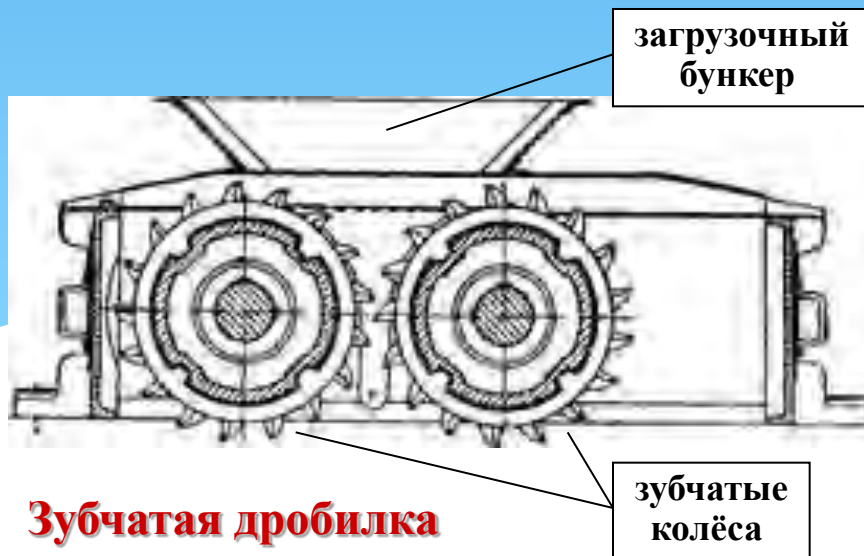
Конусная дробилка



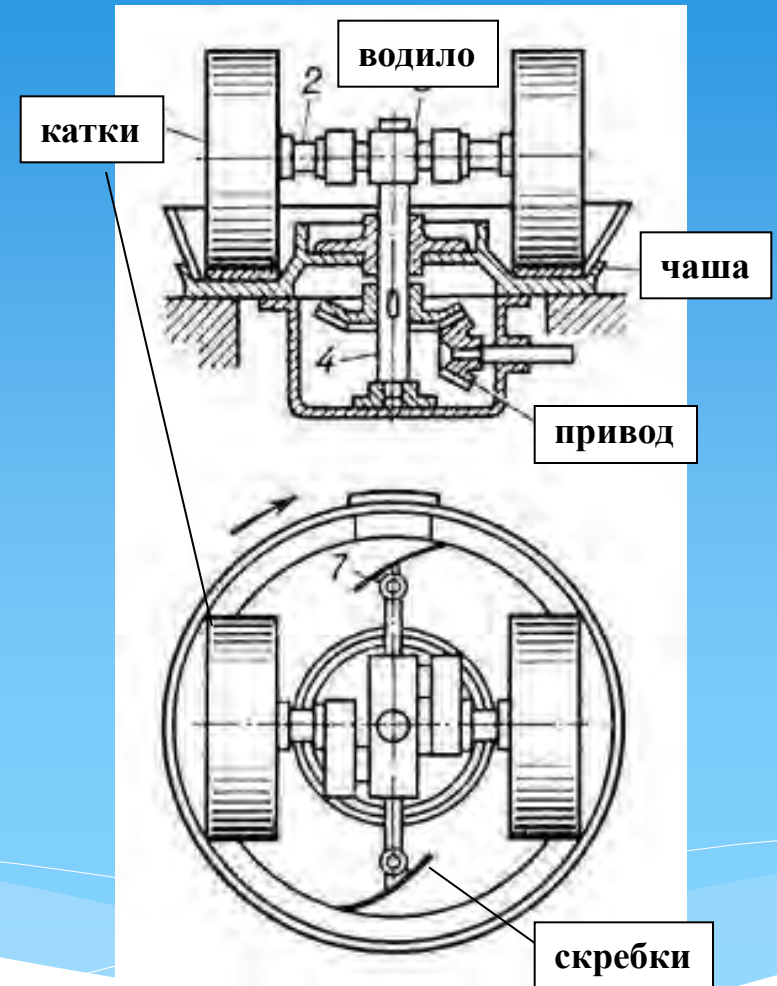
Примеры устройства механизмов для мелкого дробления



Молотковая мельница

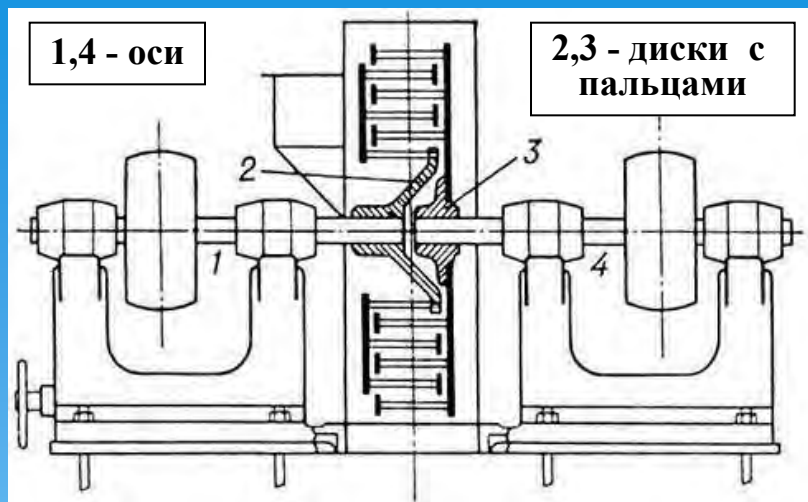


Зубчатая дробилка

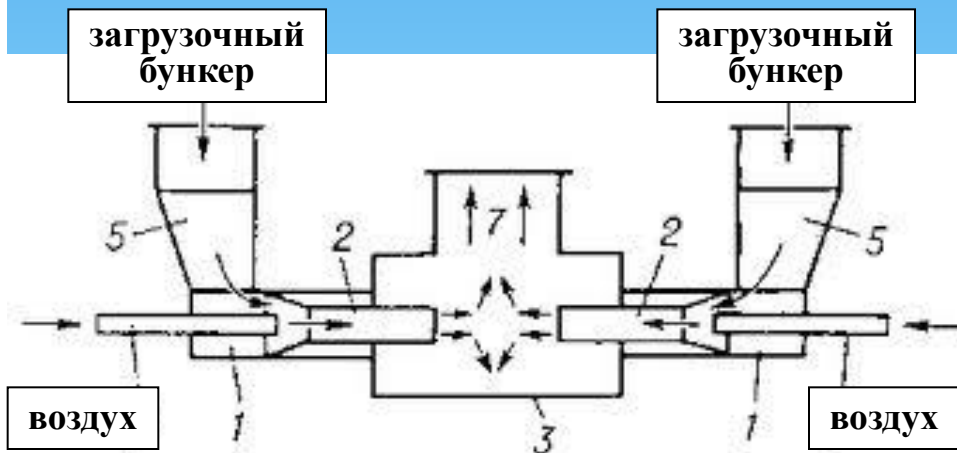


Бегуны

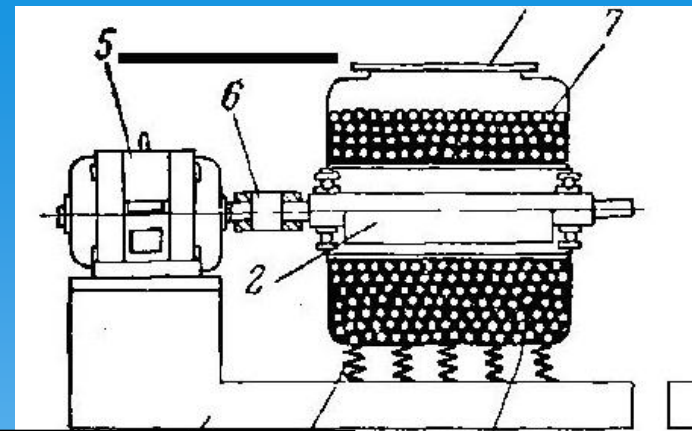
Примеры устройства механизмов для помола



Дезинтегратор

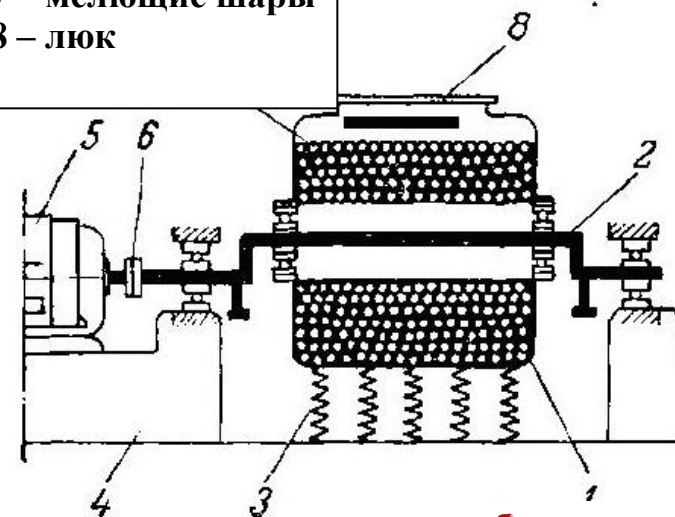


Струйная мельница на встречных потоках



инерционная

- 1 - корпус,
- 2 - вибратор,
- 3 - опора,
- 5 - эл. двигатель,
- 7 - мелющие шары
- 8 - люк



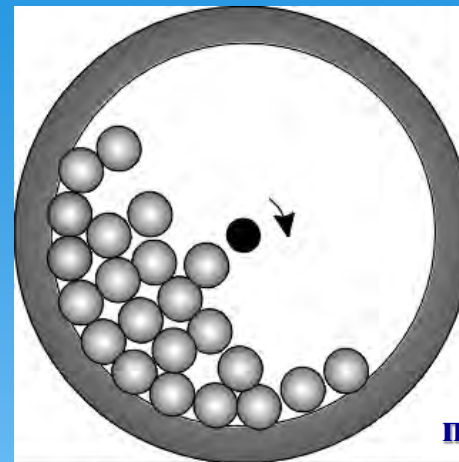
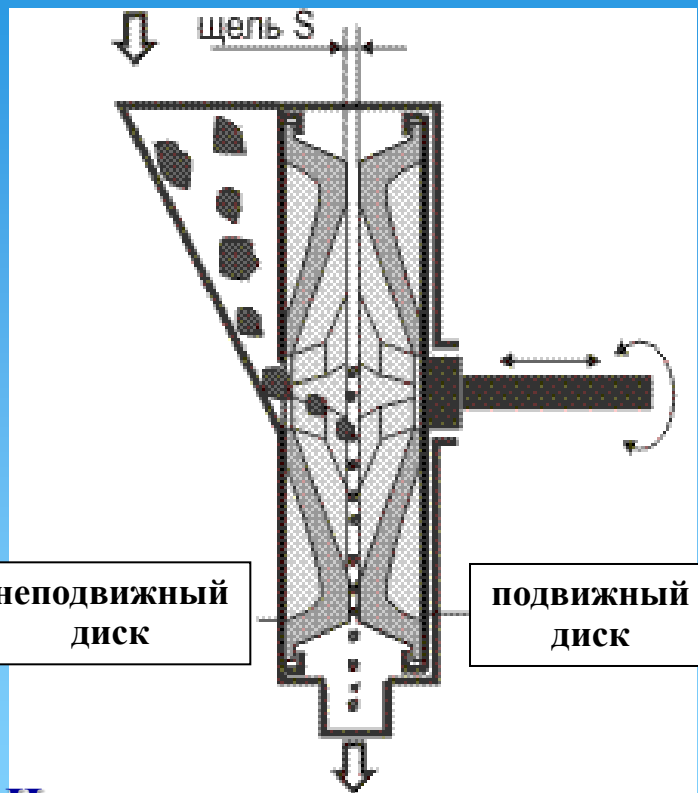
вибрационная

Вибрационная мельница с внутренним вибратором

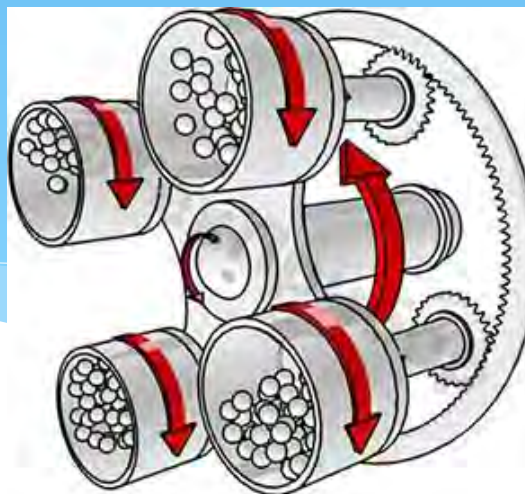
Примеры устройства механизмов для тонкого помола

Шаровые мельницы:

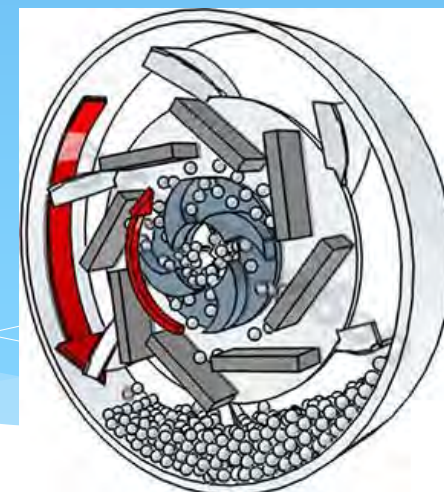
загрузочный бункер



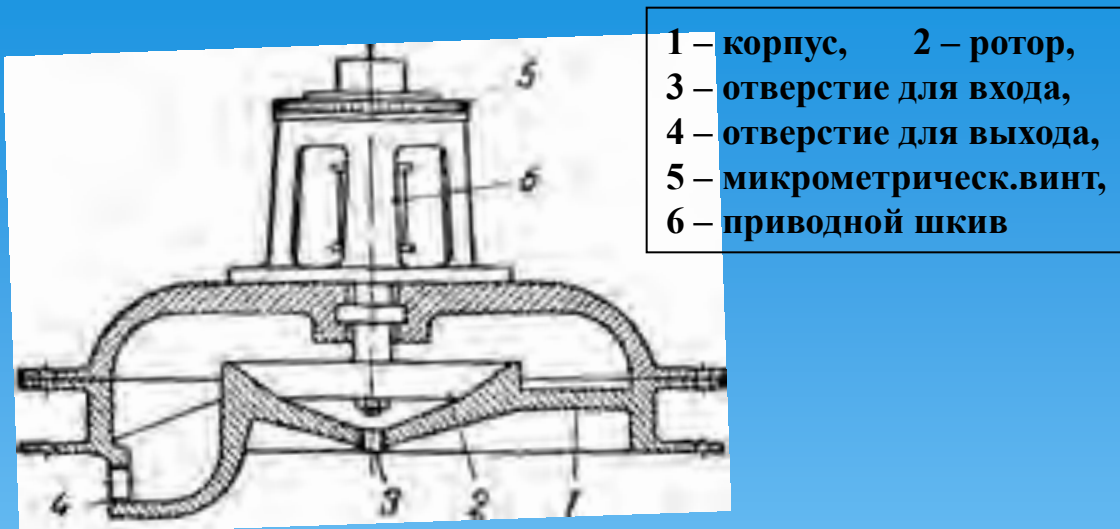
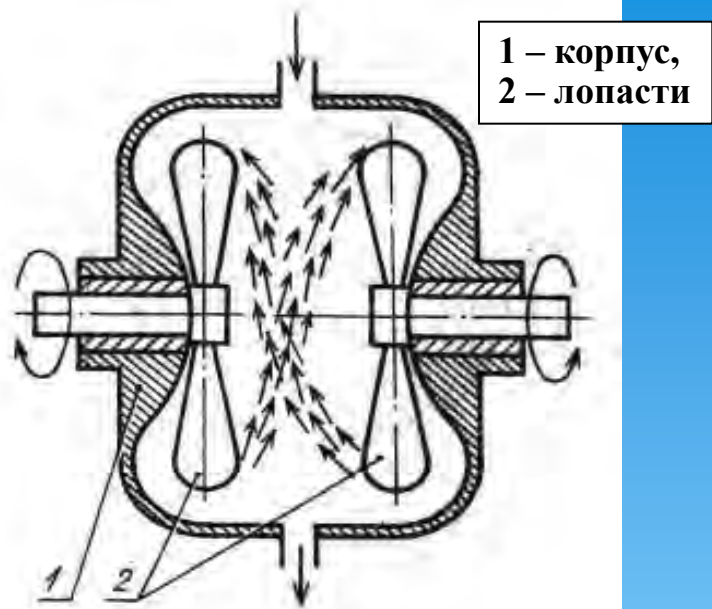
планетарная



ударно-центробежная

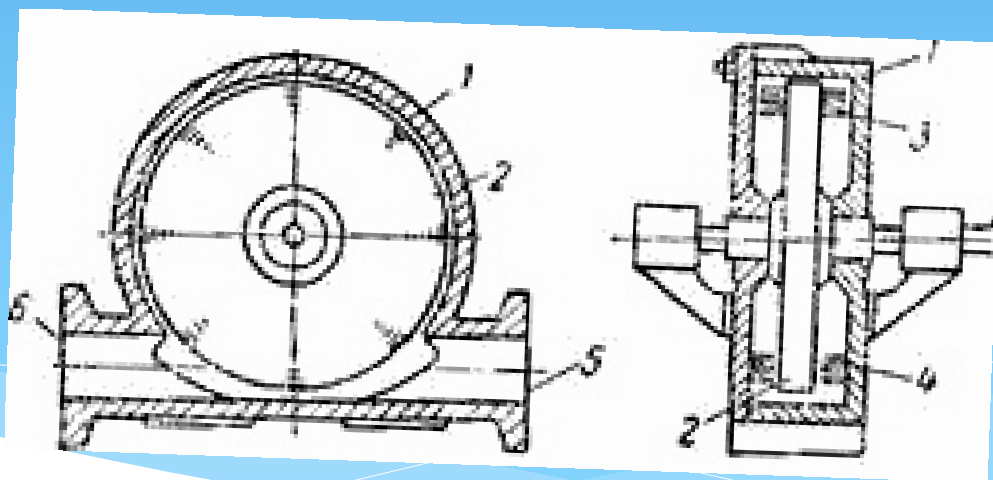


Примеры устройства механизмов для свертонкого помола



Вихревая мельница

- 1 – корпус,
2 – вращающийся диск,
3 – пальцы диска,
4 – пальцы корпуса,
5 – отверстие для входа,
6 – отверстие для выхода



Коллоидные мельницы для мокрого помола

Механохимическая активация сырья

Физико-химические последствия увеличения удельной поверхности и дефектности твёрдого тела при сверхтонком помоле:

- **рост количества ненасыщенных связей**

обуславливает химическое взаимодействие между частицами, но количество этих высоко-реакционных центров постепенно снижается после снятия механической нагрузки вследствие взаимодействия с веществом дисперсионной среды

- **трибо- и баллоэлектризация частиц**

способствует агрегации частиц благодаря кулоновским силам, в частности, приводит к появлению гетероминеральных агрегатов

- **аморфизация структуры частиц**

обусловлена накоплением различных структурных дефектов, сопровождается увеличением подвижности и концентрации подвижных атомов и ионов в объёме и на поверхности тела

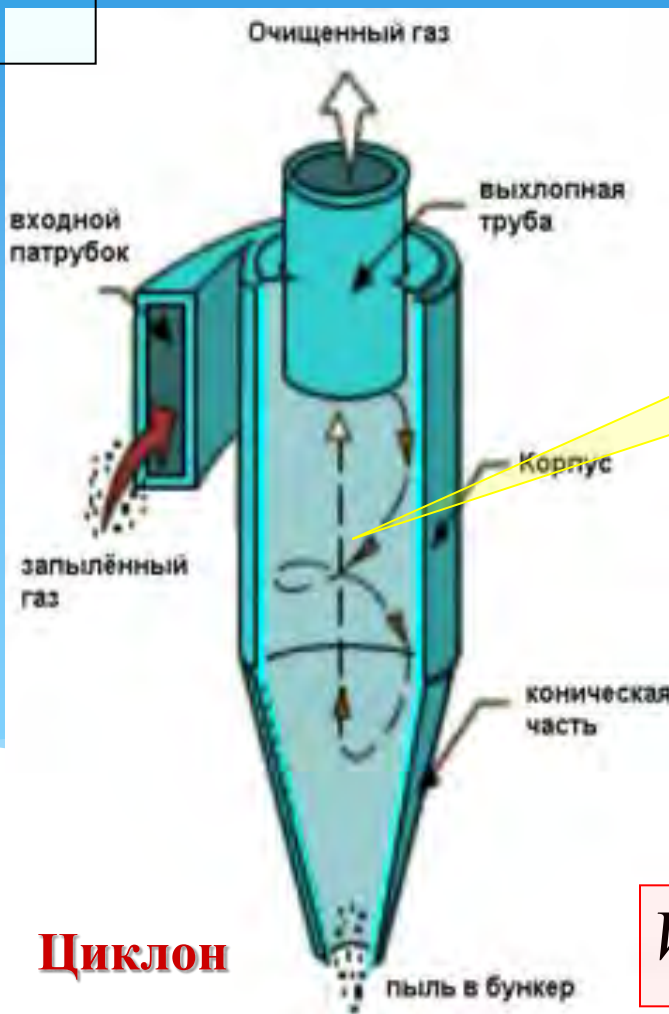
Рассев (фракционирование, классификация)

Принципы фракционирования смесей твердых тел

Механический

Фракции > 40 мкм

- ▶ Грохочение на ситах и решетках сухим или мокрым способом (500 – 40 мкм)



Циклон

Седиментационный

Фракции 200 – 5 мкм

- ▶ пневматическое разделение

Фракции 40 – 0.1 мкм

- ▶ центрифугирование (1 тыс. - 100 тыс. g)

Фракции < 0.1 мкм

- ▶ ультрацентрифугирование (100 тыс. - 500 тыс. g)

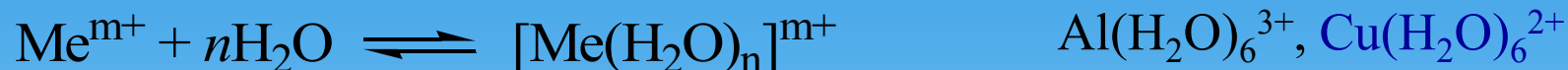
$$V_{\text{седим.}} = 2R^2(\rho_{\text{тв.}} - \rho_{\text{ж.}})g/\eta$$

Состояние растворенных предшественников и протекание стадий синтеза катализаторов

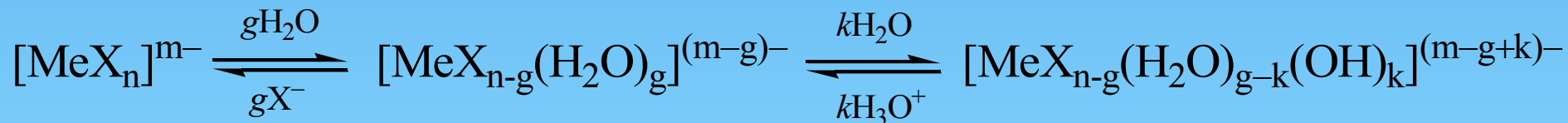
Стадии растворения веществ и старения их растворов:

1. Разрушение кристаллической решетки растворяемых веществ

2. Гидратация ионов:



3. Гидролиз аква- и ацидокомплексов:



4. Полимеризация – образование полиядерных гидроксокомплексов (ПГК):



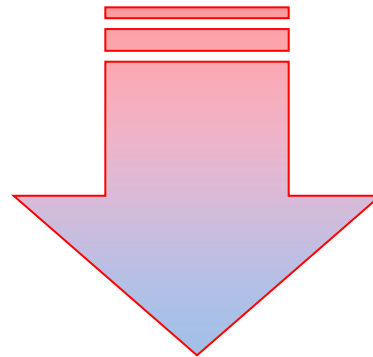
☑ Скорость максимальна при заряде мономера $m - k = 0$

☑ Способ присоединения мономера – оляция и/или оксоляция

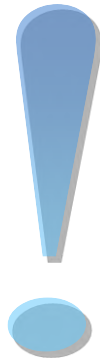
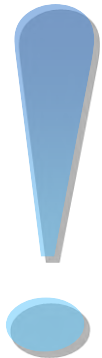
► *Факторы, определяющие состояние растворённых соединений:*

- тип растворителя,
- природа катиона металла и аниона, их концентрации,
- pH среды,
- состав электролитного фона,
- иногда – присутствие редокс-примесей;
- температура,
- продолжительность старения,
- иногда – освещённость

Состояние растворённых предшественников может оказывать существенное влияние на свойства получаемых из них катализаторов



Изучение закономерностей формирования катализаторов необходимо начинать с исследования состояния растворов их предшественников с последующим выявлением его влияния на свойства конечных катализаторов



Золи – ультрамикроретерогенные свободнодисперсные системы с размерами частиц от 3 до 100 нм

ЗОЛИ В КАТАЛИЗЕ

Исходные компоненты для приготовления носителей и катализаторов

Промежуточные вещества, образующиеся в процессе приготовления различных носителей и катализаторов по золь - гель методу

Катализаторы для различных процессов

Исходные вещества для получения золей оксидов:

- неорганические соли: Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 , MeCl_4 (Me - Si, Ti, Zr), $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ и др.
- соединения с органическими лигандами, в частности, алкоксиды $\text{Me}(\text{OR})_n$

- **Химический состав:**

- оксиды,
- гидроксиды,
- сульфиды,
- металлы

(в коммерческих масштабах производятся золи SiO_2 , $\text{AlO}(\text{OH})$, TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5)

- **Морфология частиц:**

- шары (гидроокиси, оксиды),
- иглы (V_2O_5),
- полигоны (металлы, сульфиды)

- **Время жизни:**

часы (нестабилизированные металлы) → сутки (TiO_2) → годы (SiO_2 , $\text{AlO}(\text{OH})$)

Факторы, определяющие стабильность золей

- химическая природа частиц золя,
- концентрация частиц золя,
- их морфология, дисперсность и распределение по размерам,
- концентрация и заряд ионов и ПАВ, адсорбирующихся на их поверхности,
- природа и содержание противоионов,
- концентрации индифферентных электролитов (ионная сила раствора),
- pH раствора (влияние предопределяется химией поверхности золя),
- температура,
- внешние электрические поля

Методы получения золей гидроксидов и оксидов

Метод конденсации

1. Получение низкомолекулярного золя путём гидролиза (для SiO_2 – дополнительная стадия удаления ионов Na^+)
2. Нарращивание частиц золя посредством поликонденсации
3. Концентрирование и стабилизация золя

Метод пептизации

1. Получение геля при гидролизе
2. Отмывка геля от ионов
3. Пептизация геля (t° , введение щелочи)
4. Нарращивание частиц золя
5. Концентрирование и стабилизация золя

Метод механического диспергирования

Требует использования планетарных или коллоидных мельниц и растворов ПАВ

Используется редко



Этап 2

***Методы получения катализаторов (краткое
описание)***

Краткое описание методов получения катализаторов

☞ Методы приготовления катализаторов нацелены, в первую очередь, на получение активного компонента с требуемой дисперсностью

Методы получения дисперсных систем

Конденсация

(образование гетерогенной дисперсной системы из гомогенной путём ассоциации молекул, атомов или ионов)

Диспергирование

(измельчение макроскопических тел до микроскопических частиц, достигающих в ряде случаев коллоидных размеров)

Гетерофазный синтез

(топохимическая реакция между высокодисперсным порошком и жидкими или газообразными реагентами)

Методы получения дисперсных систем

Конденсация

Из газовой фазы

- ▶ Парофазный гидролиз или окисление неорганических соединений
- ▶ Пиролиз углеводородов с последующим гомогенным или гетерогенным осаждением углерода
- ▶ Адсорбция или разложение (в т.ч. транспортные реакции) летучих веществ на поверхности подложки
- ▶ Конденсация паров, полученных катодным, лазерным, плазменным и др. методами испарения
- ▶ Ударно-волновой, плазмохимический синтезы и др.

Из жидкой фазы

- ▶ Осаждение (соосаждение) из раствора:
 - упаривание
 - высаливание (замена растворителя)
 - химическое осаждение
 - электрохимическое осаждение
- ▶ Кристаллизация из расплавов
- ▶ Нанесение на поверхность:
 - все способы осаждения (соосаждения) из раствора
 - физ.адсорбция и ионный обмен
 - химическое закрепление (комплексобразование, редокс превращения)
 - термодеструкция комплексов

Диспергирование

Механическое

- ▶ Дробление
- ▶ Помол
- ▶ Механо-химическая активация
- ▶ Механо-химический синтез

Химическое

- ▶ Химическое удаление компонентов непористого тела:
 - растворение в щелочах и кислотах
 - окисление до растворимых или летучих соединений

Термическое

- ▶ Фазовые превращения
 - терморазложение солей и гидроксидов
- ▶ Удаление летучего компонента из непористого материала

Комбинированное

- ▶ Распыление импульсами тока большой мощности
- ▶ Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
- ▶ Электроэрозионный (электроискровой) метод
- ▶ Криохимический метод

Методы синтеза катализаторов

- **Приготовление катализатора** от начального этапа подготовки исходных веществ до конечного этапа – получения товарного продукта – является **многостадийным процессом**
- Многочисленные способы синтеза катализаторов подразделяют на группы по общности **ключевой стадии**, которая характерна для каждой группы и *в значительной степени определяет основные характеристики и свойства активного компонента получаемого катализатора*
- Краткое выражение физико-химической сущности этой ключевой стадии входит в название **метода** приготовления катализаторов

Классификация традиционных методов синтеза катализаторов

- 1. Методы осаждения** из растворов (**соосаждения** – для многокомпонентных систем) включают **стадию образования геля** (т.н. “**золь-гель**” метод) или **осадка** с последующими стадиями их старения, промывки и отделения от жидкой фазы, формовки, сушки и термообработки.
- 2. Методы нанесения**, основанные на введении в поры носителя и закреплении на его поверхности предшественников активного компонента, включают **стадию пропитки** их раствором или контакта с их летучими соединениями с последующими стадиями сушки и термообработки в различных средах
- 3. Методы механического смешения** включают стадии **диспергирования** исходных компонентов **и гомогенизации** их смесей с последующими формовкой, сушкой и прокаливанием.

4. **Методы термического разложения** твердых предшественников катализатора

5. **Методы химического осаждения**

основаны на пиролизе органических и неорганических летучих соединений в отсутствие или при действии окисляющих агентов:

- **пиролиз углеводородов (для получения сажи, углеродсодержащих композитных материалов типа C/Al₂O₃ и Сибунит),**
- **парофазный гидролиз или окисление (например, летучих хлоридов ЭСl₄ для получения дисперсных порошков SiO₂, TiO₂ и др.),**
- **разложение карбониллов металлов**

Новые (нетрадиционные) методы приготовления катализаторов

Физико-химические принципы новых методов приготовления

I. Использование операций и стадий из традиционных методов в новом сочетании или техническом исполнении

- Молекулярное наслоение оксидных плёнок на поверхность оксидных частиц,
- Пиролиз летучих металлоорганических соединений металлов (β -дикетонатов, ацетилацетонатов, металлоценов) на нагретой поверхности (метод *CVD*),
- Разложение коллоидных частиц солей высших кислот на поверхности носителя при нагревании их спиртовых растворов
- Синтез в гидротермальных условиях:
 - получение нового вида пористых материалов – Al/Al₂O₃ керметов
- Образование частиц углерода нитевидной и игольчатой формы при разложении углеводородов на металлических катализаторах группы железа:
 - новые классы пористых углеродных материалов (*КВУ*, нанотрубки),
 - новый способ получения нанесенных катализаторов (Ni/*КВУ*)
- Микроэмульсионный метод синтеза коллоидов металлов и их осаждения на носитель

II. Адаптация методов из смежных областей материаловедения

- Механохимический синтез (МХС) – синтез веществ непосредственно в мельющих аппаратах высокой энергонапряженности или при их последующем прокаливании при относительно низких температурах.
 - ☑ МХС эффективен, когда синтез традиционными методами невозможен, требует более высоких температур или идет по другим маршрутам.
- Метод Пекини – получение и последующее разложение сложноэфирных полимерных предшественников на основе лимонной кислоты и гликолей с инкорпорированными ионами металлов.
 - ☑ (*M.P. Pechini, U.S. Patent 3330697, 1967*). Первоначально использовался для приготовления керамических порошков и тонких пленок.
- Синтез катализаторов и носителей в сверхкритических условиях
- Электрохимические методы:
 - электроосаждение металлов и сплавов,
 - синтез в неравновесных условиях на переменном токе,
 - электрохимические технологии с использованием ион-селективных мембран
- Использование биологических объектов – ДНК, белков, везикул, биополимеров (типа хитозана) – для синтеза катализаторов

III. Использование новых физических методов воздействия на вещество

- различные виды плазмы,
 - ультразвуковые методы (сонохимия),
 - СВЧ – облучение,
 - облучение ускоренными электронами,
 - электронно- и ионнолучевые методы травления и напыления,
 - лазерное и катодное испарение
- для модификации отдельных стадий приготовления катализаторов в рамках традиционных методов (*например, плазмохимические обработки при термическом разложении, использование ультразвука или свободных электронов для интенсификации редокс-процессов и т.п.*),
 - для активации или модификации свойств конечного катализатора,
 - для прямого получения наночастиц различных веществ в рамках одного и того же метода (*например, испарение с последующей конденсацией металлов*),
 - для создания катализаторов с пространственно-упорядоченными структурами из частиц различных компонентов



Этап 3

Формование катализаторов и носителей

4.3. Формование катализаторов и носителей

Этапы производства изделий

Получение порошков

Получение золь, гелей

Создание формовочной массы
(гомогенизация компонентов шихты,
введение технологической связки и
специальных добавок)

Формование

Сушка

± Прокаливание

Технологические связки:

Вода, растворы коллоидов (золи, гели) и полимеров (декстрины, меласса, ПВС, сульфитно-дрожжевая барда), растворы ВМС (каучук, фенолформальдегидные смолы) в органических растворителях, термопластичные вещества (парафины, полистирол, полиэтилен) и др.

Специальные добавки:

Смазки, пластификаторы, пеногасители, стабилизаторы, диспергаторы, связки (глины, клеи, цементы), спекающие, отощающие и др.

Типы формовочных масс

Жидкая формовочная масса

(30-50 об.% тв. фазы в виде золь, гелей или их смесей с твердыми компонентами)

Концентрированная пастообразная масса
(40-70 об.% тв. фазы с высоким содержанием тиксотропной коллоидной фракции)

Порошкообразная формовочная масса
(60-90 об.% твёрдого компонента в виде порошка)

☑ Выбор метода формования зависит от свойств формуемой массы и требований, предъявляемых к изделию (его форма, прочность, пористость и др.)

Технологические приёмы формования

Порошкообразная формовочная масса

- **окатывание** агломерированных (посредством орошения) порошков с последующим упрочнением полученных гранул путём удаления жидкости
- **прессование** сухих (**таблетирование**) или увлажненных (**полусухое прессование**) порошков (при необходимости – последующее дробление полученных брикетов)
- **заполнение** формы твердыми объёмными продуктами термохимических превращений порошковой массы и их самоуплотнение внутренним давлением

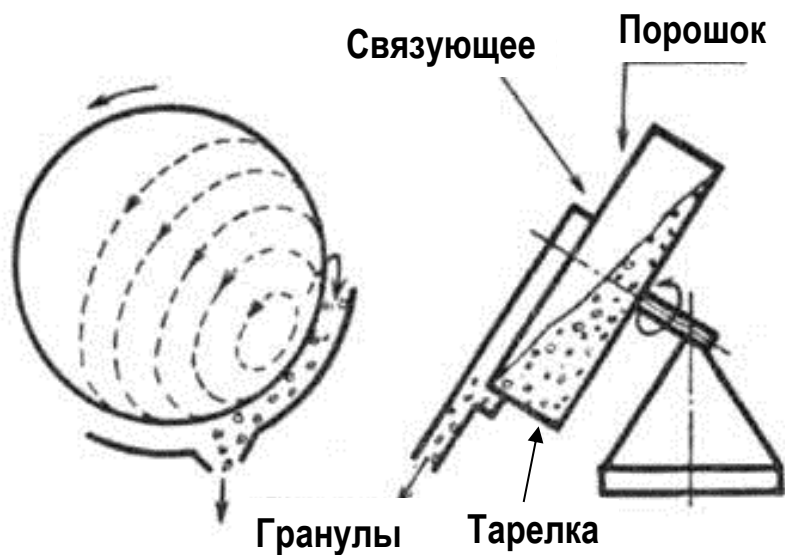
Концентрированная пастообразная масса

- **экструзия** (продавливание) пастообразной /расплавленной/ массы через фигурные отверстия (фильеры) с последующей сушкой /охлаждением/ изделий
- **волочение** или **прокатка** пластичных материалов

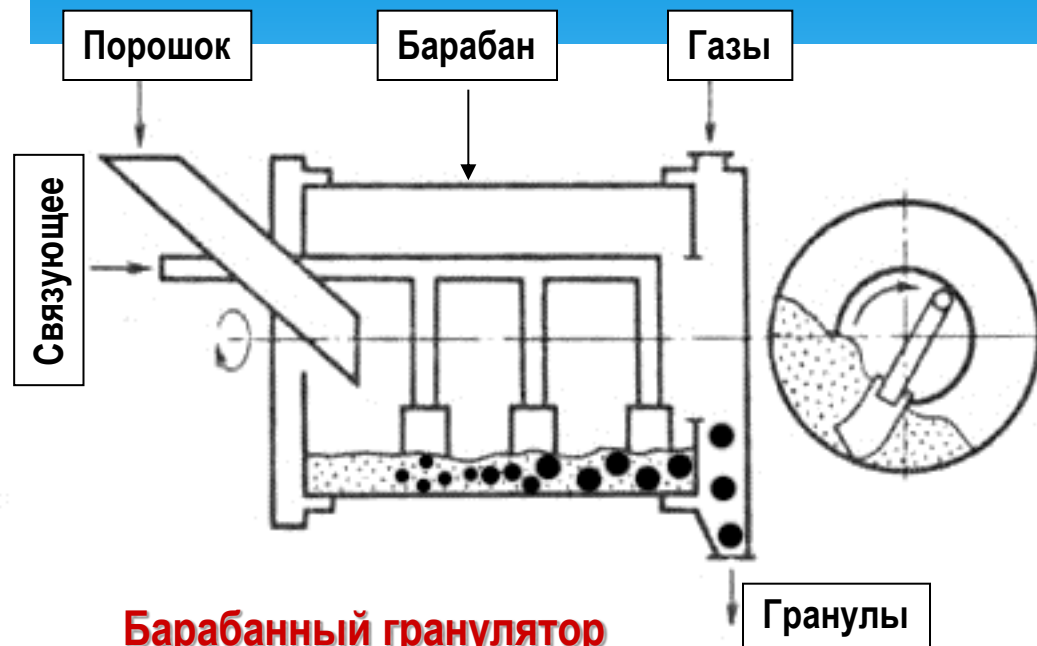
Жидкая формовочная масса

- **разбрызгивание** жидкой массы в свободный объём (воздух, масло) с одновременной кристаллизацией материала капель посредством обезвоживания, охлаждения или протекания химических процессов (гидролиза, полимеризации)
- **вытягивание нитей** из гелеобразных масс механическим, пневматическим или электроспиннинговым способом с одновременной сушкой материала
- **литьё** в формы жидких шликеров /расплавов/ с последующей сушкой /охлаждением/

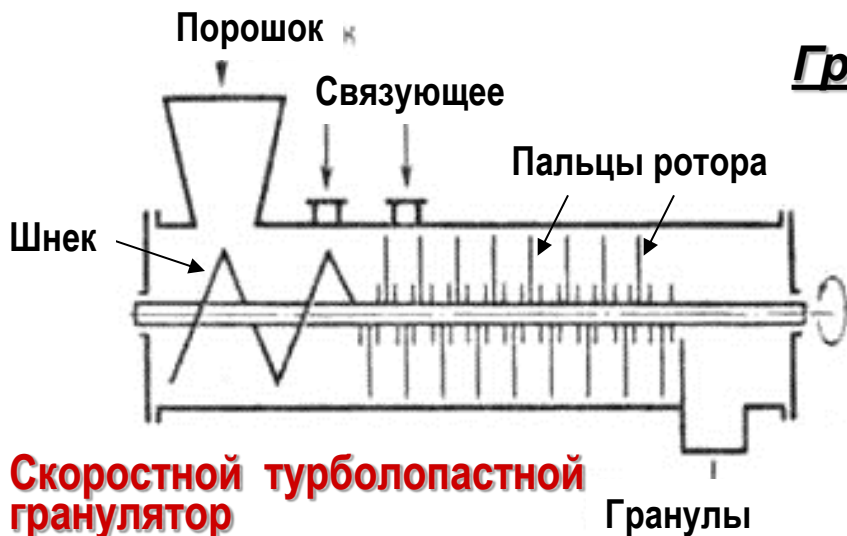
Устройство механизмов для **грануляции** порошков окатыванием



Тарельчатый гранулятор



Барабанный гранулятор



Скоростной турболопастной гранулятор

Грануляторы: ротационные, вибрационные (по типу движения рабочей поверхности)

- ▶ Размер гранул зависит от влажности порошка и времени его окатывания,
- ▶ Прочность гранул регулируют добавкой пылеобразных (глина, цемент) и жидких (растворы Na_2SiO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$) связующих

Таблетирование порошков

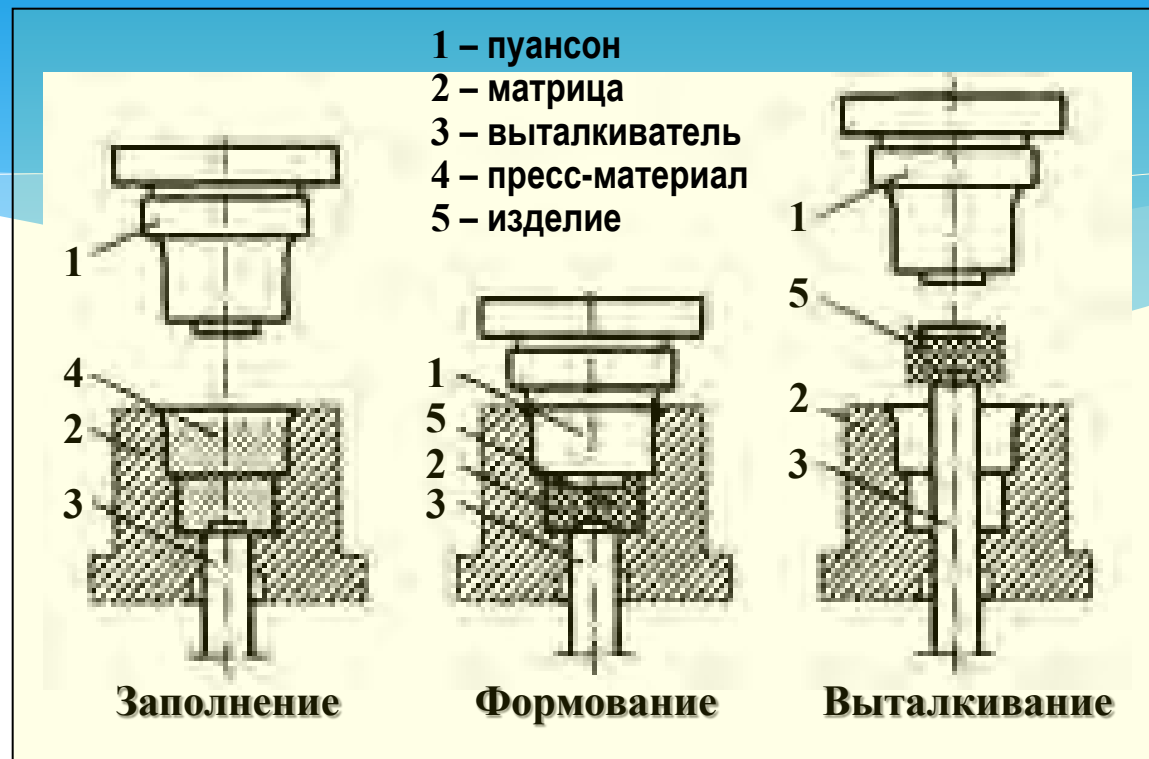
Подготовка пресс-порошка
(фракционный состав,
влажность, наполнитель,
смазка, температура)



Прессование
(режим, T , P , время)



Извлечение, нормализация
(скорость охлаждения)



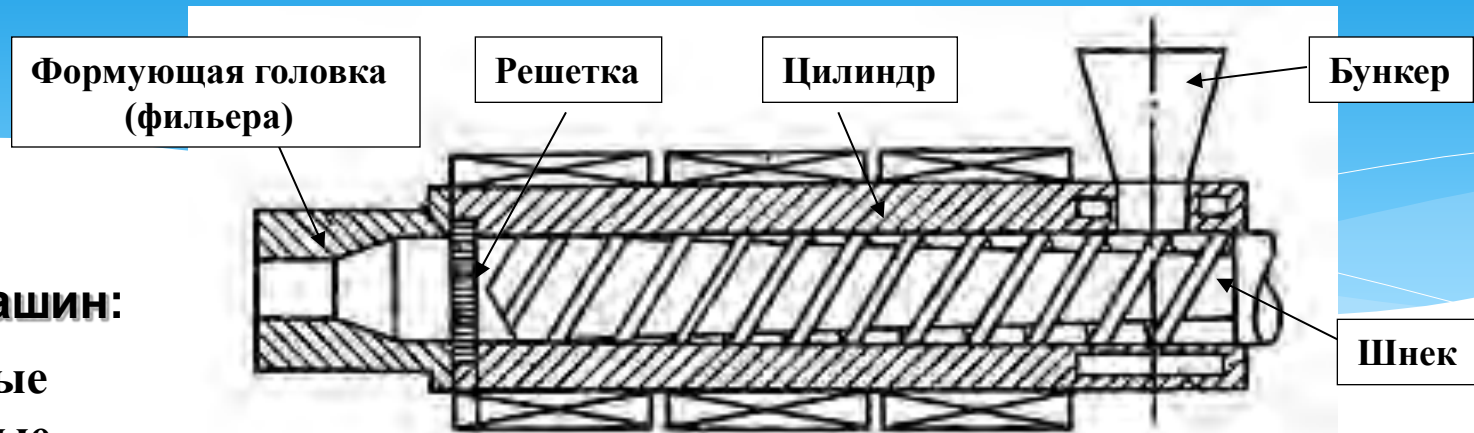
Приёмы таблетирования: одностороннее, двухстороннее,
с плавающей матрицей

Типы машин:

- гидравлические (дают высокие P → крупные изделия),
- механические роторные (низкое P → таблетки до $\varnothing 20$ мм)

$P=20-1000$ МПа

Пластическое формование: устройства механизмов для экструзии



Шнековый экструдер

► Типы машин:

- Шнековые
- Роликовые
- Валковые

► Основные свойства формовочной массы зависят от минерального состава, формы и размера частиц, вида и количества временной технологической связки и влажности.

Они должны обеспечивать:

- Преимущественное развитие замедленных обратимых деформаций с ростом напряжения сдвига
- Превышение величины внутреннего трения в формовочной массе над внешним

☑ Лучшими формовочными свойствами обладает масса с максимально развитыми слоями физически связанной воды при минимальном содержании свободной воды



Этап 4
Сушка готовых изделий

Сушка – удаление испарением свободной и адсорбированной воды из влажных пористых тел

- **Естественная сушка**
- **Искусственная (конвективная) сушка**
(камерные и туннельные сушила, циклоны)
- **Вакуумная сушка**
- **Радиационная (микроволновая, ИК) сушка**
- **Контактная сушка**
- **Сушка в сверхкритических условиях**
- **Сушка токами высокой частоты**

Химически связанная вода при сушке не удаляется

Факторы, затрагивающие протекание конвективной сушки

Свойства окружающей среды

- Влажность
- Скорость теплоносителя
- Температура теплоносителя

Свойства материала

- Влажность и форма связи с водой
- Химический состав и структура
- Теплопроводность
- Температура

Механические аспекты сушки

1. Усадка

- ☑ Зависит от режима сушки

(максимальна при сушке в равновесных условиях) и **способа формования изделия** (линейная усадка при полусухом прессовании – 2-3%, при пластическом формовании – 6-8%)

2. Трещины и коробление

- ☑ Причина – существование механических напряжений из-за **недопущенной** усадки (разность между реальной и максимальной усадками), возникшей вследствие перепада влажности между внешней и внутренней частями тела. Трещины появляются в тех местах тела, где была выше влажность

Основные синтетические носители

- * Оксиды – SiO_2 (силикагель), $(\gamma\text{-}, \eta\text{-}, \alpha\text{-}) \text{Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 (рутил, анатаз), ZrO_2 , MgO
- * Сложные оксиды (шпинели, перовскиты, цеолиты, глины)
- * Соли, карбиды – BaSO_4 , MgCl_2 , MgF_2 , SiC , WC
- * Металлы и сплавы
- * Углеродные материалы: сажи, активные угли, графит, Сибунит
- * Блочные носители, стекловолокна, керамические и полимерные мембраны
- * Полимеры (полистирол, полиамид и др.)
- * Композиционные материалы (керамика, керметы и углерод-минеральные композиты и др.)

Природные минералы, используемые в качестве носителей

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

Примеры нанесенных катализаторов

- ✓ **Соли:** $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, HgCl_2/C , ZnCl_2/C , $(\text{Ni-Mo})\text{S}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$,
- ✓ **Комплексы:** порфириновые и фталоцианиновые комплексы Ni, Fe, нанесенные на C или Al_2O_3 , катализаторы Циглера-Натта, привитые металлокомплексы
- ✓ **Кислоты:** H_3PO_4 /глина, ГПК (PMo, PW)/C
- ✓ **Расплавы:** $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$
- ✓ **Оксиды:** $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SiO_2), $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, VO_x/TiO_2 , VO_x/MgO , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZnO/C
- ✓ **Металлы:** $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (цеолит), $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C, TiO_2 , SiO_2), Ru/C , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C, BaSO_4 , SiO_2), Au/C (Al_2O_3), $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C, SiO_2), $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- ✓ **Сплавы:** $\text{Pt-Ru}/\text{C}$ (SiO_2), $\text{Pt-Pd}/\text{C}$, $\text{Pd-Ru}/\text{C}$, $\text{Pd-Au}/\text{C}$, Pt-Co (Ni, Cr, Mo, W)/C, Pt-Re (Sn)/ Al_2O_3 , $\text{Pt-Sn}/\text{ZnAl}_2\text{O}_3$
- ✓ **Твердые растворы:** $\text{PtSn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, PdBi_x/C , PdC_x/C

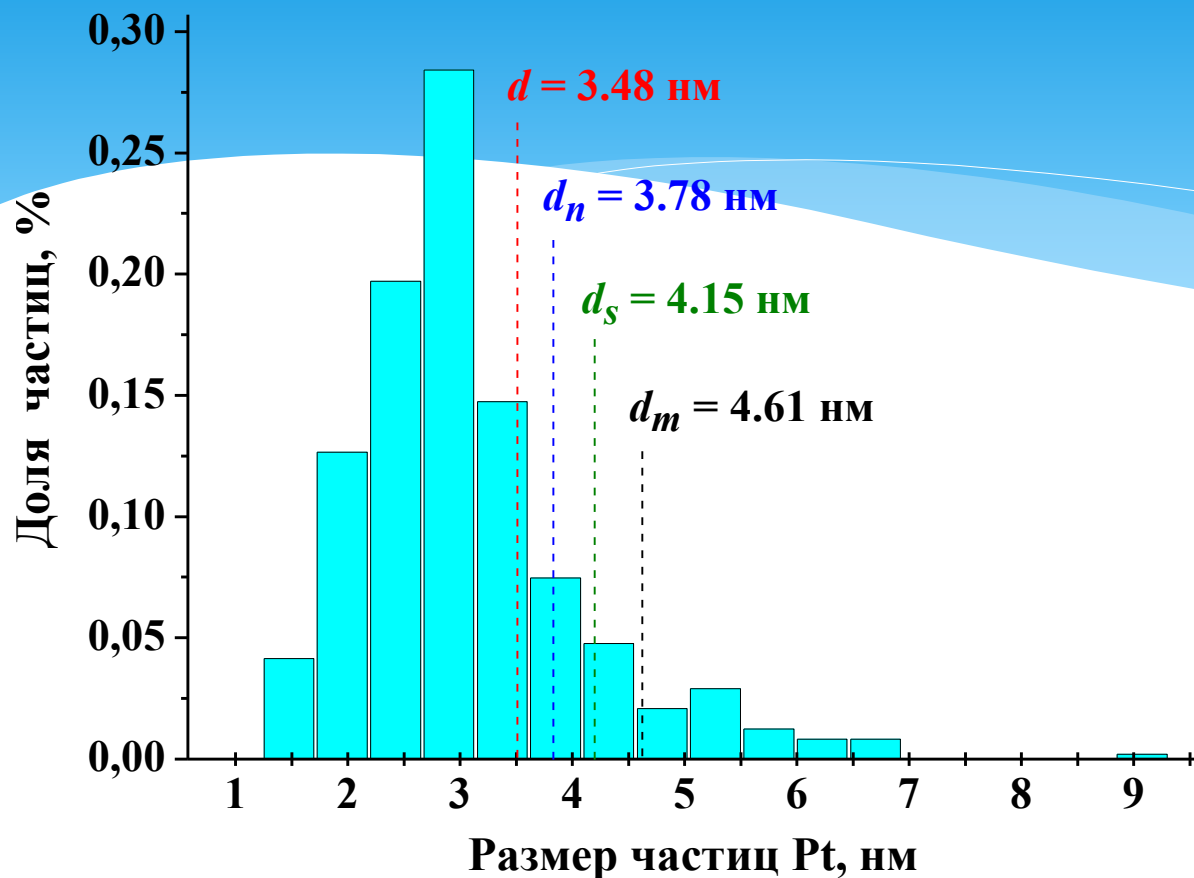
Основные характеристики нанесенных катализаторов

Активность

Активность нанесенных катализаторов определяют следующие свойства активного компонента:

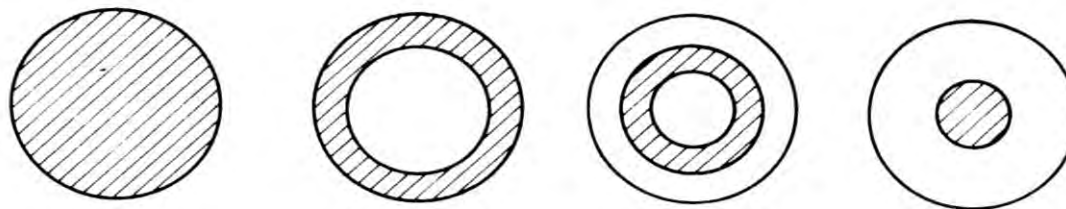
- химическое состояние,
- дисперсность частиц,
- содержание на носителе,
- характер распределения по зерну носителя,
- характер локализации его частиц в системе пор носителя

Распределение частиц активного компонента по размерам и его моды

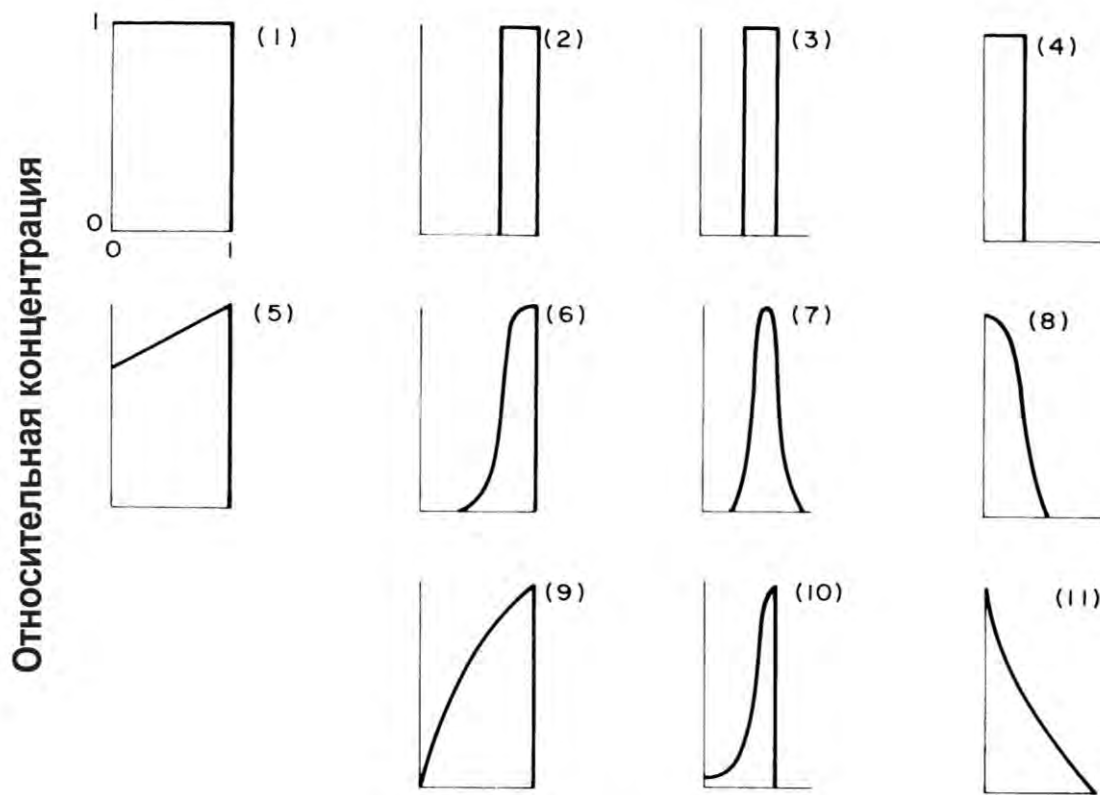


Гистограмма распределения частиц Pt по размерам в катализаторе 20%Pt/C

Типы распределения активного компонента по зерну носителя



1- равномерное 2 - "корочковое" 3 - "яичный белок" 4 - "яичный желток"



Относительное радиальное положение r/R

Подходы к синтезу нанесенных катализаторов

- Смещение – химическое (соосаждение) или механическое – предшественников активного компонента и носителя с последующим прокаливанием, приводящим к сегрегации фаз носителя и активного компонента;
- Химическое или механическое диспергирование фазы активного компонента с одновременным или последующим закреплением его частиц на поверхности носителя;
- Нанесение предшественников активного компонента на заранее подготовленный носитель с последующим их превращением в частицы активной фазы;

• **Выбор носителя и подготовка его поверхности**

Основные стратегии нанесения активного компонента

Нанесение компонентов из раствора:

- пропитка по влагеёмкости, $V_{p-p} \leq V_{пор}$
- пропитка с избытком раствора, $V_{p-p} > V_{пор}$

Нанесение компонентов из газовой среды

- **Химическое осаждение паров (CVD)**
- **Напыление паров металлов**
- **Разбрызгивание расплавов или растворов**

Плохая сорбируемость

• **Полная адсорбция**

Изменение физико-химического состояния нанесенных предшественников химическим воздействием

• **Сушка (20-120 °C)**

Прокаливание (120-800 °C)
– состав газовой среды

• **Перевод компонентов в нерастворимую форму**
– добавкой осадителя
– электроосаждением
– изменением температуры
– высаливанием

Сушка (20-120 °C)

Прокаливание (120-800 °C)
в контролируемой атмосфере

Нанесенные металлокомплексы и соли

Нанесенные оксиды

Нанесенные металлы

2) Многократная пропитка

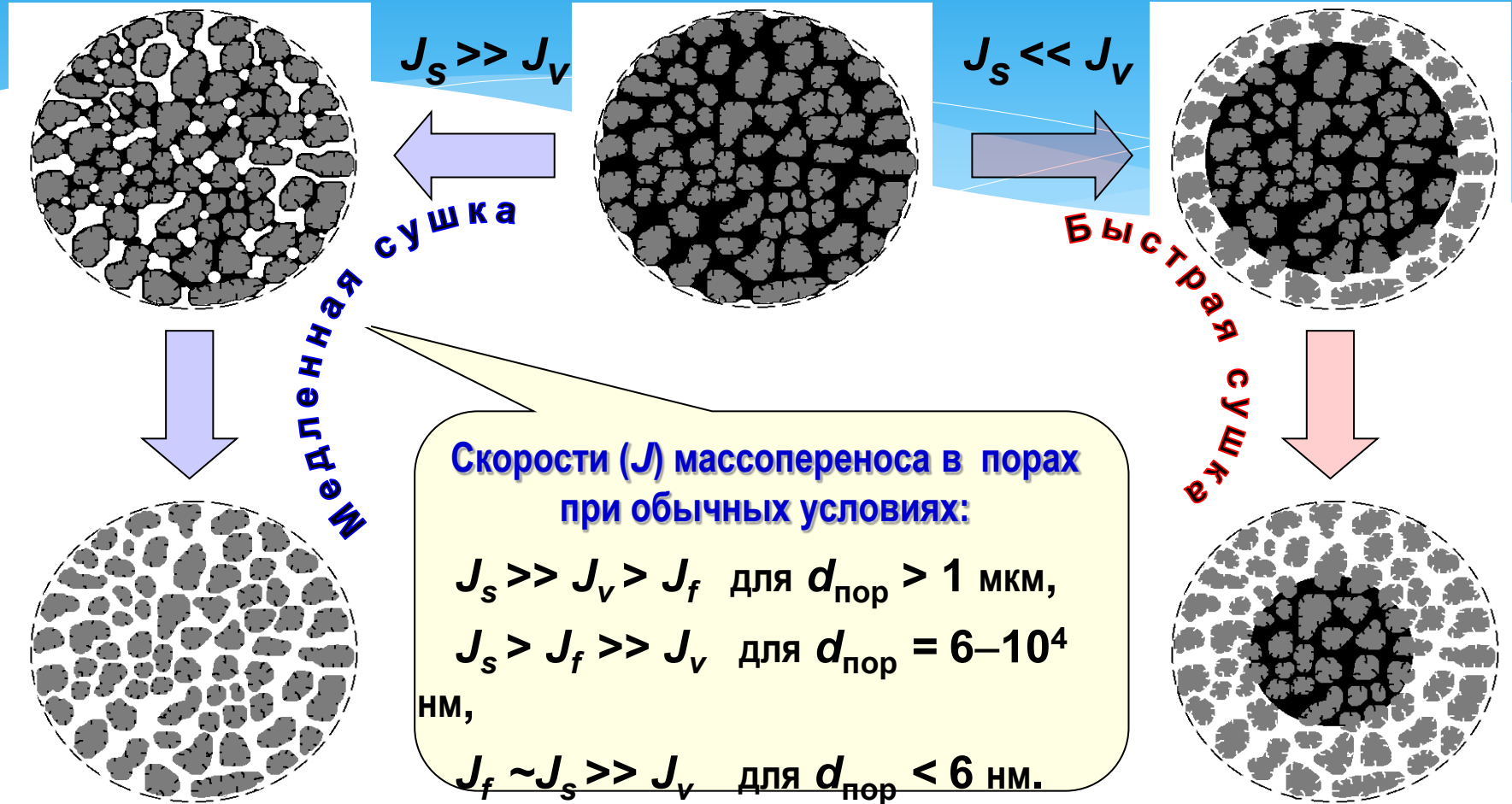
☑ Такой подход оправдан, если

- растворимость наносимого предшественника недостаточна для введения всего количества активного компонента за один приём,
- многократное нанесение предшественника меньшими порциями улучшает свойства катализатора (обычно – дисперсность активного компонента)

Основное требование: перед повторной пропиткой необходима термическая обработка для перевода нанесенного вещества в другое более плотное и нерастворимое промежуточное соединение или в активный компонент

Основной недостаток: многократные пропитки сильно осложняют приготовление катализатора (поэтому их количество должно быть минимальным)

Режимы сушки: быстрая и медленная



J_v – перенос пара в порах,

J_s – течение жидкости в порах,

J_f – распространение плёнок жидкости

Особенности нанесённых катализаторов, получаемых методом пропитки (медленная сушка)

▶ Чувствительность дисперсности активного компонента и характера его распределения по зерну носителя в катализаторе

к природе носителя:

- морфологии зёрен,
- распределению пор по размерам и объёму,
- химическому состоянию и микроструктуре поверхности,

к физико-химическим свойствам растворителя:

- вязкости, полярности, поверхностному натяжению, температуре кипения,

к природе предшественника активного компонента:

- его растворимости,
- способности адсорбироваться на носителе,

к условиям сушки (скорости удаления растворителя):

- температуре, способу удаления паров.

▶ Заполнение мелких тупиковых пор активным компонентом может привести к его блокировке в этих порах