

**Н.А. ПАХОМОВ**

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ  
ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ И ПРАКТИКУ**

2011

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА

**Н.А. ПАХОМОВ**

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ:  
ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ И ПРАКТИКУ**

Ответственный редактор  
доктор хим. наук, профессор *В.А. Садыков*



НОВОСИБИРСК  
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
2011

Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н.А. Пахомов; отв. ред. В.А. Садыков. Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 262 с.

ISBN 978-5-7692-1185-0

В монографии сформулированы задачи и цели научных основ приготовления катализаторов. Рассмотрена зависимость основных характеристик катализаторов от условий приготовления. Сделана классификация катализаторов по состоянию активного компонента и методам приготовления.

Рассмотрены роль носителей катализаторов и требования к ним. Сформулированы требования, предъявляемые к исходному сырью для приготовления катализаторов. Рассмотрены основы методов грануляции катализаторных масс.

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

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

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

Монография рассчитана на студентов, аспирантов и научных сотрудников, специализирующихся в области разработки и приготовления твердых пористых катализаторов.

Рецензенты:

докт. хим. наук *С.Ф. Тихов*,  
канд. хим. наук *А.П. Чупахин*,  
канд. хим. наук *М.С. Мельгунов*

Утверждено к печати Ученым советом Института катализа им. Г.К. Борескова  
(протокол № 8 от 27.08.2010)

ISBN 978-5-7692-1185-0

© Пахомов Н.А., 2011

© Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН, 2011

© Оформление. Издательство СО РАН, 2011

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Данная монография написана на основе курса лекций, которые автор читал с 1986 г. студентам факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, специализирующимся в области катализа и адсорбции. В монографии сохранена структура изложения материала, принятая в учебных пособиях, однако ее содержание расширено за счет добавления фактического материала, учитывающего современные достижения в данной области знания, а также сведений по приготовлению и формированию ряда важных промышленных катализаторов, в разработке некоторых из них принимал участие и автор. Цель такого изложения преследует задачу, с одной стороны, познакомить студентов и аспирантов с азами науки о приготовлении твердых катализаторов, а с другой стороны ознакомить научных сотрудников, работающих в области катализа, с современными тенденциями развития традиционных и некоторых новых методов приготовления катализаторов. Следует отметить, что курс «Научные основы приготовления катализаторов» ранее не читался в НГУ и, насколько известно автору, не читается в представленном в книге виде в настоящее время ни в каком другом вузе нашей страны. Хотя разделы приготовления катализаторов с упором на технологические аспекты входят в программу подготовки специалистов химиков – технологов, можно считать, что сам предмет с названием «научные основы» является в некотором роде уникальным для высшей школы, и поэтому опыта его преподавания не было не только у автора, но и других специалистов, работающих в данной области. По этой причине при формировании и структурировании курса перед автором стоял ряд объективных проблем. На начальном этапе создания курса автор за основу взял опубликованные к тому времени монографии\*, которые к настоящему времени стали уже библиографической редкостью. Эти монографии можно считать лучшими в своем роде, не только потому, что других просто не было, но и потому, что в действительности они содержали обобщенный материал по приготовлению катализаторов, накопленный каталитическим сообществом к началу 80-х годов. Другая проблема была связана с тем, что наука о приготовлении катализаторов как самостоятельная область знаний начала формироваться только с конца шестидесятых – начала семидесятых годов прошедшего столетия. По этой причине в данной области еще не

---

\* Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1978. 380 с.; Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1983. 262 с.



устоялась терминология, многие работы, казалось бы современные на период опубликования, со временем быстро устаревали. После выхода указанных выше монографий состоялось большое количество отечественных и зарубежных симпозиумов по научным основам приготовления катализаторов, было опубликовано несколько крупных обзоров. В этой связи практически ежегодно автору приходилось обновлять свои лекции, стараясь внести в них самые последние достижения в данной области знаний.

Очень интересной и полезной для исследователей является изданная в конце 1990-х годов под редакцией немецких исследователей настольная книга по гетерогенному катализу\*. Первый том этой книги целиком посвящен приготовлению катализаторов. Он представляет сборник обзорных статей, написанных известными зарубежными учеными по различным разделам приготовления катализаторов и отдельным каталитическим системам. Являясь с одной стороны очень полезным, особенно своей богатой библиографией, указанный сборник имеет существенный недостаток, поскольку в нем нет единого взгляда на проблему приготовления катализаторов в целом и он малодоступен отечественным ученым.

Настоящая монография состоит из двух частей. В первой части рассмотрены общие вопросы классификации твердых катализаторов и методов их приготовления, основываясь на современных подходах синтеза дисперсных систем. Вторая часть посвящена изложению физико-химических основ наиболее распространенных традиционных методов приготовления. Новые, так называемые нетрадиционные методы приготовления рассмотрены достаточно фрагментарно и, скорее всего, должны быть предметом отдельных монографий и пособий.

Книга предназначена для широкого круга читателей, начиная со студентов, специализирующихся в области катализа на соответствующих кафедрах как классических, так и технических университетов, и кончая аспирантами при выполнении их диссертационных исследований. Она может быть полезна и научным работникам, работающим в области разработки и приготовления катализаторов.

*Автор выражает глубокую благодарность академику В.Н. Пармону и член-корр. Р.А. Буянову за полезные замечания, сделанные при прочтении рукописи.*

---

\* Handbook of Heterogeneous Catalysis / Ed. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. VCH, 1997. V. 1. 426 p.

# ВВЕДЕНИЕ

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

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

В первой части настоящей книги будут рассмотрены общие вопросы приготовления катализаторов. В их числе – цели и задачи науки о приготовлении катализаторов и возможные классификации твердых катализаторов.

Будут приведены основные характеристики катализаторов и способы их приготовления. Причем особое внимание будет сконцентрировано на том факте, что синтез твердых пористых катализаторов основан на существующих и хорошо известных из курса коллоидной химии подходах к получению дисперсных частиц и материалов. Как первый и важный этап приготовления катализаторов будут рассмотрены вопросы подготовки и синтеза исходных веществ. Важный раздел первой части – раздел о роли носителей в катализаторах. В нем будут рассмотрены физико-химические свойства и способы приготовления наиболее распространенных и новых синтетических носителей.

Во второй части книги рассмотрены физико-химические основы получения катализаторов четырьмя основными традиционными методами: осаждение, термическое разложение, нанесение и механическое смешение.

Приведен стадийный механизм формирования гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении. Рассмотрены физико-химические основы *золь-гель-метода*. Изложены основы классической теории кристаллизации и положения теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов по механизму ориентированного наращивания. Приведена классификация уровней взаимодействия гидроксидов при соосаждении.

Рассмотрены процессы, протекающие при термической обработке катализаторов: термическое разложение, спекание, полиморфные превращения, твердофазные реакции.

Раскрыты факторы, влияющие на глубину взаимодействия компонентов в катализаторах, полученных методом смешения. Рассмотрены пути интенсификации методов смешения: мокрое смешение, механохимическая обработка.

Рассмотрены способы и механизмы нанесения и закрепления предшественников активного компонента на поверхности носителей в однокомпонентных и многокомпонентных катализаторах. Изложены основы электростатической теории сорбции из водных растворов электролитов. Приведены типы распределения активного компонента по зерну носителя и способы его регулирования. Представлены современные тенденции в области развития методов нанесения: метод «*deposition – precipitation*», одностадийный золь-гель-метод, метод совместного гелеобразования.

Рассмотрены модели активных компонентов в нанесенных биеlementных катализаторах и подходы к их целенаправленному синтезу.

Проанализированы процессы, протекающие при термической обработке нанесенных однокомпонентных и биметаллических катализаторов. Особое внимание акцентировано на влиянии реакционной среды на формирование активных сплавов в биметаллических катализаторах.

# Часть 1

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

---

### 1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ НАУЧНЫХ ОСНОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

#### 1.1. Положения Г.К. Борескова о химической природе катализа

Поистине историческим этапом в области развития современной науки о катализе явилось проведение в 1953 г. Всесоюзного совещания по гетерогенному катализу в химической промышленности. На нем с программным изложением своих взглядов на сущность каталитического действия выступил профессор Г.К. Боресков – впоследствии академик, основатель первого в мире Института катализа в Новосибирском Академгородке. В своем докладе Г.К. Боресков выступил в защиту химического подхода к катализу, сформировавшегося еще во второй половине 19-го века, но необоснованно считавшегося в середине 20-го века рядом исследователей устаревшим, не соответствующим сложившемуся на тот период уровню физической химии. Г.К. Боресков особенно подчеркнул следующие положения о природе каталитического действия [1]:

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

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

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

4. Для катализаторов определенной удельной каталитической активности мощным фактором повышения активности единицы объема, характеризующей промышленную ценность катализатора, является увеличение работаю-

щей поверхности. Это может быть достигнуто путем увеличения внутренней поверхности и создания пористой оптимальной структуры катализатора, обеспечивающей высокую степень использования его внутренней поверхности».

## 1.2. Основные проблемы катализа

Сформулированные выше положения для простых реакций, протекающих на активных участках одного типа, можно выразить математически в виде простого уравнения, несущего в то же время большую физико-химическую смысловую нагрузку [2, 3]:

$$W = A_{\text{уд}} X S \eta, \quad (1)$$

где  $W$  – каталитическая активность, определяемая количеством вещества, реагирующим в единицу времени в заданных условиях в единице объема катализатора;  $A_{\text{уд}}$  – удельная каталитическая активность (УКА): активность единицы поверхности катализатора;  $S$  – полная площадь поверхности катализатора в единице объема;  $\eta$  – степень использования внутренней поверхности катализатора, равная отношению действительной скорости реакции к той, которая отвечала бы концентрациям всех компонентов у поверхности и температуре поверхности катализатора таким же, как и в объеме реакционной смеси;  $X$  – доля активной поверхности или активного компонента.

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

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

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

**Создание научных основ приготовления и технологии катализаторов.** Целью данного направления является разработка теоретических и экспериментальных подходов к целенаправленному синтезу катализаторов с заданными свойствами: химическим и фазовым составом, строением и структурой активного компонента (или активного центра) и текстурными характеристиками. Следует особенно подчеркнуть, что научные основы приготовления катализаторов включают в себя решение двух равнозначных по важности и очень

часто взаимосвязанных задач: управление процессом синтеза химического и фазового состава катализатора с одновременным управлением формированием его текстуры.

**Развитие научных основ технологии каталитических процессов.** Данная проблема включает изучение кинетики каталитических реакций и математическое моделирование каталитических процессов (определение типа каталитического реактора, оптимальных условий процесса, технологической схемы).

### 1.3. Основные исторические этапы развития научных основ приготовления

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

*Первый этап* связан с развитием в 1938 г. теории полимолекулярной адсорбции и создания на ее основе метода БЭТ для измерения удельной поверхности пористых тел, названного так по первым буквам авторов данной работы: Брунауэр, Эммет, Теллер [4]. До того времени в литературе дискутировался вопрос: работает в ходе реакции только внешняя поверхность катализатора, омываемая реакционным газом, или процесс протекает и на внутренней поверхности [5]. Применяемые в те годы методы измерения поверхности – микроскопический, рентгенографический, адсорбционный, по скорости растворения и др. – давали для одного и того же катализатора различные значения величины поверхности. Теория БЭТ позволила достаточно надежно определять величину внутренней поверхности катализатора на основе экспериментальных данных. Основные положения данной теории по сей день используются для определения площади поверхности катализаторов.

*Второй этап* относится к периоду 1940–1950-х гг. и связан с развитием методик измерения каталитической активности в безградиентных условиях. В эти годы была развита проточно-циркуляционная методика испытания каталитической активности. Это значительно повысило надежность каталитических экспериментов и позволило напрямую измерять скорость каталитической реакции. Последнее обстоятельство в сочетании с определением величины работающей поверхности катализатора методом БЭТ позволило Г.К. Борескову ввести понятие удельной каталитической активности (УКА) и сформулировать приведенное выше правило о приблизительном постоянстве УКА для катализаторов постоянного химического состава.

Следует особенно подчеркнуть, что первые два этапа явились основополагающей базой для постановки самой проблемы создания теории приготовления. Однако определенные успехи в этой области стали возможны только после развития *третьего этапа* [6]. В конце 1960–1970-х годов началось интенсивное применение новых физических методов исследования объема и поверхности пористых тел. Это позволило выйти на качественно новый уро-



вень получения информации о формировании катализаторов (в том числе и на атомно-молекулярном уровне). Приготовление катализаторов из «кулинарного искусства», как его иногда называли, основанного на эмпирическом и интуитивном переборе условий и методов, стало превращаться в науку по мере развития и возникновения физических методов исследования, позволяющих следить за изменением характеристик и свойств получаемого катализатора на всех его начальных, промежуточных и конечных стадиях приготовления. В результате таких исследований были сформулированы теоретические и практические научные основы синтеза катализаторов в рамках определенных методов приготовления для однотипных по своей химической природе веществ. По мере углубления знаний о механизмах формирования каталитических систем происходило усовершенствование и усложнение методов приготовления. Все это позволило в конце 80-х – начале 90-х гг. прошлого века перейти к качественно новому, **четвертому этапу** развития научных основ приготовления [7]. Он проявился в усовершенствовании традиционных методов и интенсивном внедрении в сферу приготовления катализаторов так называемых нетрадиционных, новых методов, большинство из которых основано на современных достижениях в области химических и физических нанотехнологий [8]. Кроме того, в последние годы явно наметилась тенденция развития методов приготовления для новых каталитических материалов и систем, таких как: каталитические системы на основе аэрогелей, мезофазные мезопористые материалы, композиционные материалы и катализаторы на основе углеродных материалов, дендримеры, катализаторы новой формы – стекловолокнистые материалы, каталитические системы для топливных элементов и др.

## 1.4. Классификация катализаторов.

### Основные промышленные катализаторы

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

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

Возникает резонный вопрос: должны ли мы создавать научные основы приготовления отдельно для каждого класса химических соединений? Забегая вперед, следует сказать, что очень часто катализаторы различного химического состава могут быть приготовлены с использованием одних и тех же методов и закономерностей, за исключением лишь тех операций, которые опре-

деляют химическую специфику катализатора. Так, например, металлические катализаторы могут быть приготовлены теми же методами, что и оксиды, с той лишь разницей, что на заключительной стадии для перевода оксида в металл его подвергают восстановительной обработке.

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

Практика приготовления и изучения различных каталитических систем показывает, что иногда катализаторы независимо от их химического состава удобно разделить по степени дисперсности активного компонента. По этой причине в отдельную группу относят массивные, которые в свою очередь могут быть разделены дополнительно на пористые массивные, плавленные и скелетные катализаторы, а в другую – нанесенные катализаторы. В последнем случае активный компонент определенным образом распределен на другом пористом химическом веществе, называемом носителем, содержание которого в катализаторе, как правило, превышает содержание активного компонента. Нетрудно заметить, что массивными могут быть катализаторы всех классов химических соединений, находящихся в твердом состоянии. То же самое можно сказать и о нанесенных катализаторах. Является ли очевидным, что приготовление массивных и нанесенных катализаторов должно проводиться по своим собственным правилам и законам? Оказывается, что, за исключением плавленных и скелетных катализаторов, многие массивные и нанесенные системы иногда удается приготовить в рамках одного метода, например, метода соосаждения или механического смешения. В то же время синтез нанесенных каталитических систем с использованием методов нанесения имеет существенные отличия от указанных выше методов.

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

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

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

Таблица 1.

## Классификация твердых катализаторов

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

Основной групповой признак	Подгруппы	Примеры катализаторов и процессов
3. Методы приготовления (традиционные)	3.2. Механическое смешение	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$
		$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
		$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$
		$\text{V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$
		$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , $\text{MgAl}_2\text{O}_4$
		перовскиты ( $\text{CaFe}_2\text{O}_5$ , $\text{BaTiO}_3\text{LaCoO}_3$ и т. п.)
	3.3. Термическое разложение солей и гидроксидов	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CuO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$
		перовскиты ( $\text{BaTiO}_3$ , $\text{LaCoO}_3$ и т.п.)
		$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , V-Mo-O
	3.4. Нанесение а) из жидкой фазы (пропитка)	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ , $\text{Pd}/\text{C}$ , $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$
		$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
		$\text{V}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$ , $\text{CoO--MoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
		$\text{Pt--Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Pt--Sn}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$
	б) из газовой фазы	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$
		$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
4. Специальные методы приготовления	4.1. Выщелачивание	Ni (Co) – Ренея
	4.2. Плавление	Pt–Ru – сетка
	4.3. Пиролиз с последующей активацией	Активные угли, сибуниты
	4.4. Каталитическое разложение углеводородов	Углерод-минеральные носители. Волокнистый (нитевидный) углерод

катализатора в зависимости от метода приготовления будут существенно различаться.

Таким образом, мы подошли к пониманию того, что удобнее всего катализаторы разделить по методам приготовления и в рамках определенного метода попытаться найти общие закономерности формирования веществ различных химических классов. При этом в обязательной мере необходимо учитывать химическую специфику синтезируемых катализаторов. На этом подходе и построена современная формулировка научных основ приготовления катализаторов, принятая в отечественной литературе.

### 1.5. Цели и задачи научных основ приготовления и технологии катализаторов

За последние три десятилетия в мировой литературе опубликовано громадное количество работ, посвященных вопросам приготовления различных катализаторов. Проблема состоит в том, как из этого поистине необъятного материала выделить работы, относящиеся к научным основам приготовления? В этой связи все публикации можно условно разделить на три группы [9].

**В первую группу** можно отнести работы, которые содержат эмпирически установленные зависимости между каким-либо свойством объекта иссле-

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

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

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

В настоящее время сформировалось мнение, что к области научных основ приготовления следует относить работы *третьей группы*, направленные на установление общих физико-химических закономерностей формирования катализаторов определенного класса химических веществ.

Таким образом, с учетом обоснованной выше необходимости классифицировать катализаторы по методам приготовления, можно теперь дать современную формулировку научных основ приготовления катализаторов [6].

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

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

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

## 1.6. Связь научных основ приготовления с другими химическими дисциплинами

Поскольку значительную долю всех твердых катализаторов составляют неорганические вещества, то, несомненно, научные основы приготовления катализаторов базируются на достижениях неорганической химии. Не вызывает

также сомнения, что при приготовлении катализаторов используются законы общей и физической химии. Применение металлоорганических веществ при синтезе некоторых катализаторов заставляет нас не забывать и основные законы органической химии. Однако в задачу этих дисциплин не входят проблемы формирования дисперсного состояния и пористой структуры вещества в процессе его синтеза. Данные явления в той или иной степени рассматриваются в коллоидной химии, которая является наукой о поверхностных явлениях и дисперсных системах. По классификации коллоидной химии по типу «дисперсионная среда – дисперсная фаза» сами катализаторы и адсорбенты относятся к классу Т/Г и Т/Ж: твердая дисперсионная среда (пористое тело) / газообразная или жидкая дисперсная фаза (адсорбаты или реагирующие газы). В еще большей степени понятия и законы коллоидной химии применимы к различным стадиям приготовления катализаторов. На протяжении всей книги мы будем очень часто сталкиваться с такими терминами как золь, гель, коагуляция, коалесценция, пептизация, конденсация, синерезис, изоэлектрическая точка и др. Очень показательной в этом плане является цитата из учебника по коллоидной химии Ю.Г. Фролова: «Один из путей получения пористых неорганических тел (катализаторов) заключается в синтезе *гидрозоля* (например, метод *поликонденсации* кремниевой кислоты), который затем подвергается *коагуляции* для получения *геля*» [10].

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

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

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



## **2. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ**

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

Рентабельность использования катализаторов в промышленности зависит от целого ряда их свойств. Катализатор должен обладать [11–13]:

- 1) высокой каталитической активностью и селективностью;
- 2) достаточно развитой удельной поверхностью;
- 3) оптимальной пористой структурой, обеспечивающей максимальное использование внутренней поверхности катализатора;
- 4) достаточной механической прочностью;
- 5) высокой термической стабильностью, в значительной степени определяющей срок службы катализатора;
- 6) устойчивостью к каталитическим ядам и другим воздействиям, вызывающим дезактивацию;
- 7) оптимальными гидродинамическими характеристиками;
- 8) достаточно низкой ценой.

Следует заметить, что крайне трудно создать идеальный катализатор, который бы соответствовал всем перечисленным требованиям. Это обусловлено не только большими трудностями достижения лучших показателей каждого из перечисленных выше свойств, но и тем, что существуют определенные противоречия между предъявляемыми к катализатору требованиями. Так, например, последнее требование на первый взгляд не может быть применимо к каталитическим системам на основе благородных металлов. Но разработанные подходы к регенерации отработанных катализаторов и возврату значительной части благородного металла в процесс приготовления новых партий катализатора в значительной степени снимают остроту проблемы.

### **2.1. Удельная каталитическая активность однофазных и многофазных катализаторов**

Из положения Г.К. Борескова о приблизительном постоянстве УКА катализатора одинакового химического и фазового состава следует, что она в

первом приближении не должна зависеть от способа приготовления. В этой связи выбранный метод и условия приготовления катализатора должны в максимальной степени способствовать получению необходимого химического и фазового состава активного компонента.

Однако рядом исследователей были найдены отдельные отклонения от правила приблизительного постоянства УКА. Этот вопрос более подробно рассматривается в монографиях, посвященных теоретическим проблемам катализа и предвидения каталитического действия [12], здесь же мы остановимся только на примерах, связанных с условиями приготовления катализаторов. Так, при исследовании свойств металлических катализаторов была обнаружена для некоторых реакций, названных *структурно-чувствительными*, зависимость УКА от размера частиц нанесенного металла, а следовательно, и от условий получения таких частиц [14, 15]. К числу таких реакций относятся реакции с разрывом связи C–C, например, гидрогенолиз и скелетная изомеризация. Однако для большинства реакций: гидрирование, дегидрирование, окисление, положение о постоянстве УКА подтверждено многочисленными исследованиями. Такие реакции были названы *структурно-нечувствительными*.

Существенные отклонения от правила были обнаружены и в экспериментах с монокристаллами. Рядом исследователей было установлено, что удельная активность зависит от природы кристаллографических граней, находящихся на поверхности (см. ссылки в [2]). Но применить эти результаты для промышленного катализатора представляется крайне проблематичным, так как трудно добиться такого состояния, чтобы какая-либо одна грань, например, более активная, выходила на поверхность всех кристаллов, из которых состоит катализатор. Всегда в твердом теле существует некоторое равновесное распределение по всем граням, выходящим на поверхность. Зависимость активности от структуры может быть существенна только для низкотемпературных реакций. При повышении температуры для многих реакций наблюдается реконструкция граней под воздействием реакционной среды, направленная в сторону снижения свободной поверхностной энергии [2]. Иначе говоря, катализатор как бы подстраивается под условия реакции, становясь более термодинамически устойчивым.

Были многочисленные попытки доказать, что УКА зависит от наличия дефектов и структурных нарушений на поверхности катализатора. Наличие таких дефектов напрямую может быть связано с условиями приготовления. Наиболее удачным в этом плане является использование метода механохимической активации (МХА) в планетарных мельницах для синтеза различных дефектов в оксидах, являющихся эффективными катализаторами глубокого окисления. Подробный анализ работ в этой области приведен в обзорах [16, 17]. Отметим, что для ряда индивидуальных ( $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) и сложных оксидов при их постоянстве химического брутто-состава наблюдаются существенные различия в УКА в реакциях окисления при наличии в них протяженных дефектов. Причем эти различия в зависимости от природы оксида и катализируемой реакции проявляются как в увеличении [18–24], так и в уменьшении УКА [25]. В то же время с помощью комплекса физических

методов исследования установлено, что в области локализации этих дефектов имеют место определенные отличия в составе активных центров по сравнению с активными центрами на регулярной поверхности [19, 25], а в некоторых случаях наблюдаются даже фазовые превращения [21]. Более того, многие дефекты, сформированные на стадии приготовления, частично исчезают в ходе каталитической реакции или полностью отжигаются при повышении температуры прокаливания [18].

Иллюстрацией к еще одному отклонению от постоянства УКА при постоянстве химического состава может служить пример с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2]. Известно, что фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обладает высокой каталитической активностью в реакциях дегидратации спиртов, тогда как модификация  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  практически не проявляет активности в данных реакциях. Связано это с тем, что эти оксиды имеют разную структуру и разное координационное окружение алюминия и на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в отличие от  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , присутствуют адсорбированные ОН-группы, выступающие в качестве бренстедовского кислотного центра, ответственного за протекание реакций дегидратации спиртов. Таким образом, важно сходство не брутто-состава, а именно поверхностного химического состава.

Следующее отклонение от постоянства УКА связано с диспергацией частиц металла на поверхности различных носителей. При исследовании каталитической активности частиц платины в реакции окисления водорода было обнаружено, что для платины, нанесенной на силикагель, УКА не зависит от размера частиц металла, в то время как для платины, нанесенной на  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , активность резко уменьшается, начиная с частиц размером 3–4 нм [12]. Эти изменения могут быть связаны с взаимодействием платины с носителем, которое усиливается с уменьшением размера частиц платины и зависит от природы используемого носителя. Следствием такого взаимодействия должно быть изменение химического состава активных частиц по сравнению с чистым металлом, что и приводит к изменению каталитической активности.

В отличие от однокомпонентных катализаторов, сложнее обстоит дело при приготовлении многокомпонентных систем, особенно когда активный компонент катализатора является продуктом взаимодействия составляющих катализатор компонентов. Из множества различных примеров приведем зави-

симость УКА от фазового состава Fe–Mo-оксидных катализаторов в реакции образования формальдегида из метанола (рис. 1). Можно заметить, что смешанные твердофазные оксиды  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \times 0,5 \text{H}_2\text{O}$  на несколько порядков активнее,

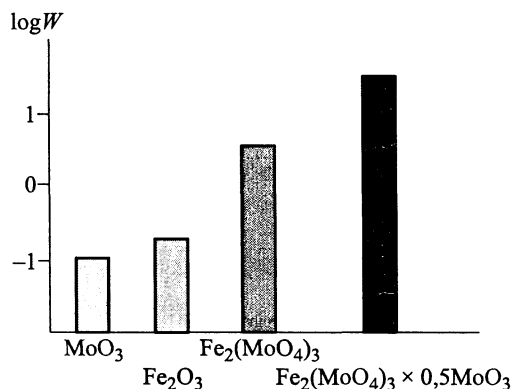


Рис. 1. УКА отдельных фаз оксидных железо-молибденовых катализаторов в реакции образования формальдегида из метилового спирта при 350 °С [26].

чем простые оксиды  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Естественно, что условия приготовления должны обеспечивать полноту реакции образования активных фаз молибdates железа [26].

Таким образом, общий вывод при синтезе многокомпонентных катализаторов заключается в том, что *глубина взаимодействия и фазовый состав* получаемого активного компонента в значительной степени *определяются выбранным методом и условиями приготовления*.

## 2.2. Селективность

Селективность (избирательность) катализаторов в отношении определенного направления превращения равна скорости накопления соответствующего продукта, деленной на суммарную скорость превращения реагирующего вещества по всем направлениям. Селективность более чувствительна к условиям приготовления, поскольку она определяется не только химическим и фазовым составом активного компонента, но и пористой структурой катализатора. Как зависит селективность от пористой структуры, будет рассмотрено в разделе 2.3, а здесь остановимся на некоторых примерах зависимости селективности от фазового состава активного компонента. Эта проблема актуальна в основном для многокомпонентных катализаторов. Здесь селективность может зависеть от степени взаимодействия компонентов, которая, как уже отмечалось выше, определяется условиями приготовления.

На рис. 2 приведены зависимости активности и селективности от состава Ni–Mo-катализатора в реакции окислительного дегидрирования н-бутана

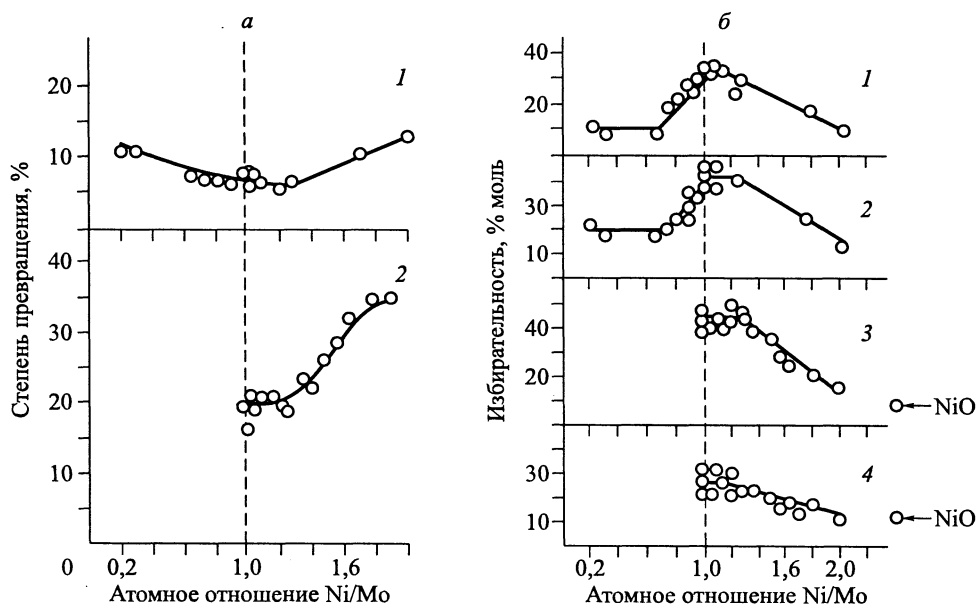


Рис. 2. Зависимость степени превращения (а) и избирательности (б) по бутадиеву (1, 3) и бутанам (2, 4) от химического состава образцов  $\text{NiO-MoO}_3$  в реакции окислительного дегидрирования н-бутана при 500 °С (1, 2) и 600 °С (3, 4) [27].

[27]. Видно, что наибольшей избирательностью по целевым продуктам дегидрирования обладает катализатор при атомном отношении  $\text{Ni}/\text{Mo} = 1$ , что связано с образованием фазы  $\text{NiMoO}_4$ . Появление свободных фаз оксидов никеля и молибдена снижает избирательность процесса. Измерение каталитических свойств индивидуальных оксидов  $\text{NiO}$  и  $\text{MoO}$  показало, что они обладают очень низкой избирательностью по сравнению с фазой молибдата никеля. Характерно, что даже при оптимальном соотношении компонентов в катализаторе избирательность процесса может существенно изменяться при изменении условий приготовления этих катализаторов в рамках даже одного метода. Так, при получении данного катализатора методом соосаждения наилучших результатов удалось достигнуть, применив метод непрерывного осаждения по сравнению с периодическим методом. В соответствующем разделе книги будет дано объяснение данному явлению.

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

## 2.3. Текстульные характеристики катализаторов

Удельная поверхность и пористая структура твердых катализаторов – это те характеристики, которые напрямую определяются условиями и методом приготовления. Все пористые тела по своему строению могут быть разделены на два класса: *корпускулярные* и *губчатые* [12, 28].

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

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

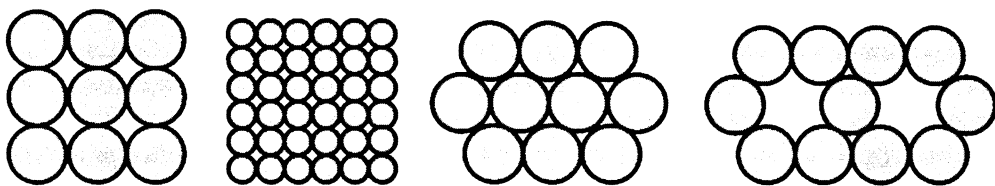


Рис. 3. Схематическое изображение пористой структуры твердых тел корпускулярной (глобулярной) модели (в разрезе).

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

*Губчатые тела* образуются при химическом воздействии реагентов на грубопористое или непористое твердое тело. В результате удаления части вещества в нем образуются поры (рис. 4). Так, при активировании угля в среде водяного пара или  $\text{CO}_2$  при температуре несколько ниже 1300 К часть углерода выгорает и образуется разветвленная система пор. Аналогично, никель Ренея получают выщелачиванием алюминия из никель-алюминиевого сплава.

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

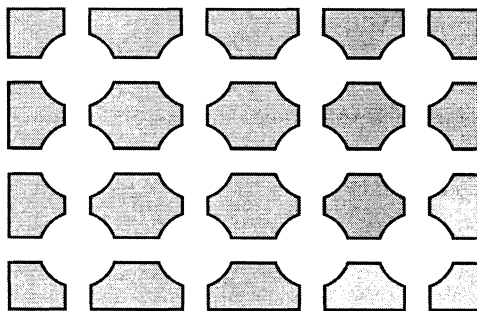


Рис. 4. Схематическое изображение пористых тел губчатой структуры (в разрезе).



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

Однако значительная часть катализаторов состоит из корпускул, представляющих собой отдельные кристаллы, форма которых отличается от сферической. Такие кристаллы могут быть в виде иголок, пластин, дендритов и пр. Более детально вопросы моделирования пористых тел с корпускулами сложной формы рассмотрены в соответствующей литературе [28]. Здесь же мы для введения понятия об основных текстурных характеристиках: внутренняя поверхность, объем и размер пор; и их зависимости от условий приготовления в первом приближении рассмотрим структуру катализатора с помощью простой глобулярной модели. Ее применение позволяет нам наметить пути целенаправленного приготовления катализаторов и носителей с оптимальными геометрическими характеристиками.

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

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

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

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

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

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

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

Если пренебречь размером площади контакта между частицами\*, то для монодисперсных частиц можно получить очень простые выражения определения величины удельной поверхности, которая обратно пропорциональна размеру первичной частицы или прямо пропорциональна дисперсности:

для кубической частицы

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

для сферической частицы

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

для частиц произвольной формы

$$S_{уд} = k_c/a = k_c/D \text{ или } S_{уд} = k_c/(\rho D) \text{ [м}^2/\text{г]}, \quad (7)$$

где  $\rho$  – плотность частицы,  $l$  – размер ребра куба,  $d$  – диаметр сферы,  $a$  – размер частицы,  $k_c$  – коэффициент формы частиц,  $\rho$  – плотность вещества,  $D = 1/a$  – дисперсность.

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

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

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

## 2.4. Оптимальная пористая структура

Исходя из уравнения  $W = A_{уд}XS\eta$ , следовало бы ожидать, что увеличение удельной поверхности за счет уменьшения размера частиц должно увеличивать активность единицы объема катализатора. Однако это справедливо

---

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

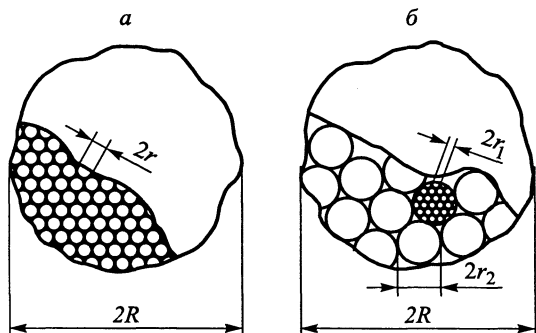


Рис. 5. Схематическое изображение моно- (а) и бидисперсной (б) структур зерен катализаторов [12].

только для медленных реакций, протекающих в так называемой кинетической области, и для относительно крупных частиц. При уменьшении размера частиц до

определенного размера на каталитическую активность начинает влиять внутренняя диффузия, которая осуществляется вначале по молекулярному закону, а далее переходит в область Кнудсена. Поэтому сначала рост активности с уменьшением размера частиц замедляется, а после приближения радиуса пор к длине свободного пробега молекулы и вовсе прекращается, т. е. степень использования внутренней поверхности  $\eta$  становится меньше 1. Поэтому при приготовлении катализаторов необходимо стремиться не просто к увеличению удельной поверхности, но и к обеспечению максимальной степени ее использования. Сочетание двух этих требований возможно только при получении катализатора с оптимальной пористой структурой.

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

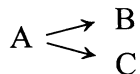
Для реакций, протекающих с малой скоростью или при повышенных давлениях, когда скорость диффузионного переноса значительно выше скорости реакции ( $W_{\text{диф}} > W_{\text{реак}}$ ), оптимальной является однородная тонкопористая структура с диаметром пор 1–10 нм.

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

Би- и полидисперсные структуры могут быть сформированы и другими способами: например, путем упаковки первичных частиц, существенно различающихся по своим размерам, или путем смешения корпускул приблизительно одинакового размера с *выгорающими добавками* определенного granulометрического состава. В последнем случае, выжигая при нагревании в

кислороде эти вещества, можно получить тонкопористое тело, пронизанное крупными транспортными порами. В качестве выгорающих добавок используют различные органические вещества: уголь, древесную муку, полимеры. Регулируя содержание и размер частиц добавки, можно регулировать объем и размер макропор.

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



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

При последовательных реакциях



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

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

## 2.5. Основные механизмы изменения удельной поверхности

Рассмотрим возможности управления размером удельной поверхности катализаторов, обусловленные особенностями термодинамики высокодисперсных систем. Направление и движущая сила процессов формирования дисперсных систем определяются уравнением для химического потенциала дисперсной системы  $\mu$  [3]

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

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

На рис. 6 дана схема основных элементарных процессов, приводящих к изменению поверхности [3]. Эта достаточно простая схема описывает практически все случаи изменения поверхности в процессе приготовления различных катализаторов.

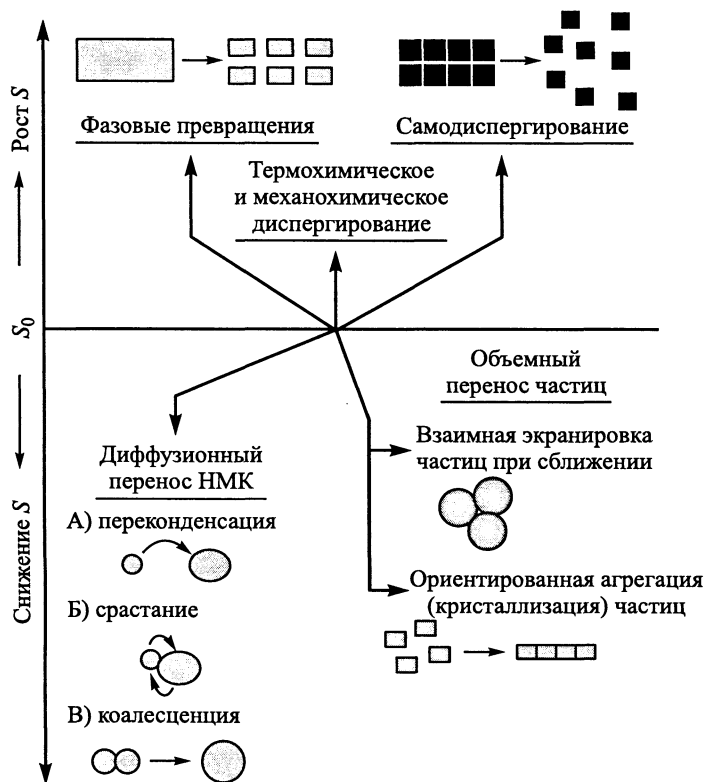


Рис. 6. Схема основных механизмов изменения удельной поверхности при приготовлении катализаторов.

Можно выделить две группы процессов, сопровождающихся соответственно увеличением и уменьшением удельной поверхности.

Рассмотрим вначале механизмы элементарных процессов, приводящих к росту поверхности. Первым является механизм роста поверхности при фазовых превращениях, когда снижение значений фазового потенциала  $\Delta\mu_v$  компенсирует рост поверхностного потенциала  $\Delta\mu_s$ . Соответственно радиус критического зародыша новой фазы  $r_{кр}$  определяется из уравнения (8) при условии  $\mu = \text{const}$  ( $dW/dr$ )<sub>r</sub> = 0, где  $W$  – работа образования частицы при фазовом переходе, и в случае простейших фазовых превращений равен

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

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

Другой тип процессов, приводящих к росту удельной поверхности, относится к явлению образования *лиофильных* коллоидных систем, которые по-

лучаются при самопроизвольном диспергировании одной из фаз. Это означает, что в данном случае энергия Гиббса не должна увеличиваться с ростом межфазной поверхности (при постоянном поверхностном натяжении) или с уменьшением размеров частиц. Такое возможно, только если поверхностная энергия будет скомпенсирована увеличением энтропии системы. По некоторым оценкам, истинно лиофильные системы образуются при  $\sigma < 0,01$  мДж/м<sup>2</sup>. Наиболее типичными представителями таких систем являются растворы коллоидных ПАВ и высокомолекулярных соединений.

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

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

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

Можно выделить две группы процессов, приводящих к уменьшению удельной поверхности:

1) диффузионный перенос различных низкомолекулярных комплексов, молекул, ионов (НМК);

2) перенос объемных элементов – частиц.

К первой группе относятся процессы переcondенсации частиц, их срастания, коалесценции. Движущая сила этих процессов описывается важнейшими законами термодинамики дисперсных систем:

а) уравнением Кельвина–Оствальда, связывающим равновесную растворимость с радиусом кривизны поверхности:

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

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

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

Анализ уравнения Кельвина–Оствальда позволяет нам понять причину переноса вещества от мелких частиц к крупным (так называемый механизм созревания Оствальда) и механизм зарастания частиц в местах контакта в следующих процессах: укрупнение зольей, кристаллизация растворимых осадков, укрупнение нанесенных металлических частиц и др. Уравнение Лапласа



описывает процесс коалесценции – слияния частиц в высокотемпературной области спекания дисперсных частиц.

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

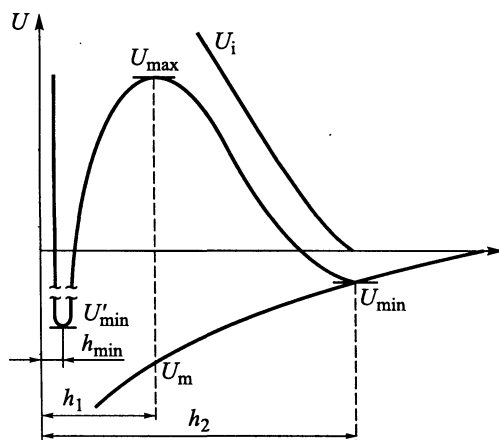
## 2.6. Механическая прочность

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

Для первого типа катализаторов важна прочность на *раздавливание*, так они должны выдерживать операции транспортировки, загрузки и давление слоя; для третьего – прочность на *истирание*. Для второго необходима прочность как на истирание, так и на раздавливание.

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

Потенциальная кривая взаимодействия двух дисперсных частиц, находящихся в жидкой фазе, в зависимости от расстояния между ними (рис. 7) по-



казывает суммарную потенциальную энергию ионно-электростатического отталкивания  $U_i$  и межмолекулярного притяжения  $U_m$ . На результирующей потенциальной кривой взаимодействия дисперсных частиц имеется два энергетических минимума, характеризующих фиксацию частиц, соответствующую прочному (ближнему) и слабому (дальному) коагу-

Рис. 7. Потенциальная кривая взаимодействия двух дисперсных частиц.

ляционному сцеплению частиц. Ближнее сцепление приводит к образованию кристаллизационной структуры, которая в 10–100 раз прочнее структуры при дальнем сцеплении.

Твердые пористые тела в зависимости от характера взаимодействия частиц между собой могут быть образованы двумя принципиально различными путями [29, 30].

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

**2. Коагуляционные структуры** образуются без преодоления максимального энергетического барьера при расстоянии между частицами  $h_2 > h_1$ , когда возникает энергетическая яма  $U_{\min}$ . Прочность коагуляционных структур значительно ниже, так как ван-дер-ваальсовы силы связывают между собой частицы через тонкие остаточные прослойки жидкой среды. Эти прослойки, с одной стороны, снижают прочность сцепления, с другой – определяют в коагуляционных структурах наличие эластичных, пластичных свойств. Устойчивость таких структур носит кинетический характер, они обладают ярко выраженной тиксотропией – способностью восстанавливать свою структуру во времени после ее механического разрушения.

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

С учетом отмеченных выше закономерностей, отражающих специфику структурообразования, академиком П.А. Ребиндером и Е.Д. Щукиным были сформулированы основные положения физико-химической механики, относящиеся к механической прочности тонкодисперсных пористых катализаторов и адсорбентов [31, 32]:

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

Данная теория, предложенная ее авторами около 40 лет назад, неоднократно критиковалась в литературе, в первую очередь, за достаточно искусствен-

ную модель регулярных упаковок монодисперсных сфер и базирующиеся на этом расчеты основных параметров модели – числа контактов сфер в единице сечения и прочности единичного контакта. Однако в качественном отношении она сыграла большую роль, поскольку на ее основе сложились представления о путях получения прочных дисперсных пористых тел.

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

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

## **2.7. Проблемы дезактивации катализаторов.**

### **Термическая стабильность катализаторов**

К числу главных характеристик катализатора относится его *устойчивость к длительной работе*, которая зависит от большого числа факторов. Явление снижения каталитической активности и селективности катализатора в процессе его эксплуатации называется *дезактивацией*. Выяснение причин и последствий дезактивации, а также определение способов ее устранения или снижения относятся к отдельному направлению в области теории и практики гетерогенного катализа [33, 34]. По этой причине мы не будем здесь подробно останавливаться на этом вопросе. Отметим только ряд основных положений теоретических и практических основ проблем дезактивации, которые помогут нам связать решение этой проблемы с управлением процессом приготовления катализаторов.

Все явления изменения каталитических свойств можно разделить на две большие группы, проанализировав уравнение (1) [33]:

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

В свою очередь каждый из перечисленных классов делится на подгруппы, отражающие специфические особенности конкретного катализатора и процесса его эксплуатации. К числу причин, приводящих к изменению удельной каталитической активности, относятся изменения фазового состава активного компонента из-за полиморфных превращений, твердофазного взаимодействия компонентов катализатора, в том числе и взаимодействия активного компонента с носителем, изменения химического состава активного компо-

нента за счет взаимодействия с каталитическими ядами. Уменьшение удельной поверхности может происходить вследствие спекания (неупорядоченный рост частиц) или в результате рекристаллизации активного компонента (ориентированный рост кристаллитов), носителя или катализатора в целом за счет действия высоких температур и реакционной среды. Все эти причины, как правило, приводят к необратимой дезактивации [33, 34]. Важной причиной дезактивации может быть снижение работающей поверхности за счет ее блокировки коксовыми отложениями, образующимися в процессе переработки углеводородного сырья. Эта причина обычно носит обратимый характер и, как правило, устраняется регенерацией катализатора при выдержке в окислительной среде.

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

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

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

Все перечисленные приемы и понятия связаны с приготовлением катализаторов различными методами и более подробно будут рассмотрены в соответствующих разделах курса. Здесь же следует дать определение такого важного термина как промотор, или промотирующая добавка. В целом промоторами называют большую группу самых различных веществ, добавляемых в катализатор в небольших количествах с целью улучшения его свойств. Различают **текстурные и структурные промоторы** [13].

*Текстурные промоторы* – это инертные вещества, присутствующие в катализаторе в виде очень маленьких частичек и препятствующие спеканию микрокристаллов активной фазы катализатора. Текстурные промоторы должны обладать высокой дисперсностью, достаточной инертностью, иметь относительно высокую точку плавления. К наиболее важным текстурным промоторам относятся следующие оксиды:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ .

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

## 2.8. Оптимальные гидродинамические характеристики катализаторов

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

Гидравлическое сопротивление может быть рассчитано по формуле [35]:

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

где  $\Delta P$  – гидравлическое сопротивление;  $f$  – коэффициент сопротивления, зависящий от критерия Рейнольдса ( $Re$ );  $\varepsilon$  – доля свободного объема;  $H$  – высота слоя;  $G$  – массовая скорость реакционной смеси;  $\gamma$  – удельная масса смеси;  $\Phi$  – фактор формы частиц, наименьший для сферических частиц;  $r$  – приведенный радиус зерна;  $n$  – показатель режима движения газа.

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

Оптимальный размер зерен отвечает протеканию каталитического процесса в переходной области (между кинетической и внутридиффузионной). Переход в кинетическую область путем уменьшения размера зерен невыгоден, так как приводит к росту гидравлического сопротивления. Невыгоден также и крупный размер зерен из-за перехода в область внутренней диффузии, поскольку уменьшение удельного сопротивления компенсируется увеличением высоты слоя катализатора. Значительного эффекта можно достигнуть путем изменения формы зерен. Выбирая соответствующую форму зерен, можно увеличить долю свободного объема между зернами, что позволяет в несколько раз снизить гидравлическое сопротивление слоя без заметного уменьшения активности единицы объема слоя. В этом плане наиболее выгодной является кольцообразная форма зерен.

\* \* \*

Приведенный выше материал позволяет заключить, что все основные характеристики катализаторов зависят от условий его приготовления. При-

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

## 3. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ И МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

### 3.1. Подходы к приготовлению дисперсных систем

Из коллоидной химии известно, что синтез всех высокодисперсных систем в принципе может быть осуществлен двумя основными способами: конденсацией или диспергированием [10].

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

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

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

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

размер частиц активного компонента, стало понятным, что для достижения максимальной наблюдаемой активности катализатора (не будем при этом забывать о возможных диффузионных проблемах) надо стремиться получать как можно более мелкие частицы активного компонента. В этой связи в духе современной терминологии, если под приставкой «нано» понимается только размерный диапазон активных частиц, то катализаторы могли бы тоже подходить под определение наноматериалов или наночастиц. Действительно, для значительной части промышленных катализаторов размеры частиц активного компонента находятся в пределах от 1–5 нм (нанесенные металлические или оксидные системы) до 5–50 нм (массивные оксидные системы). Однако нам более импонируют строгие определения перечисленных выше терминов, обобщенные в монографии Г.Б. Сергеева [8]. Согласно этим представлениям, задачей исследований в области нанохимии является установление связи между размером частицы и ее реакционной способностью. Причем важно отметить, что такая связь должна быть специфическая или нерегулярная. Например, для наночастиц металлов принято различать два типа размерных эффектов. Один – это собственный, или внутренний, связанный со специфическими изменениями в поверхностных, объемных и химических свойств частицы. Другой – внешний, являющийся размерно-зависимым ответом на внешнее действие сил, не связанных с внутренним эффектом. Исходя из этого, применительно к катализу понятия наночастицы или нанокристаллиты, очевидно, можно применять только в том случае, когда при переходе к размеру частиц или структур в нанометровом диапазоне наблюдается резкий скачок в удельной каталитической активности [36] или изменение адсорбционных свойств. Задача научных основ приготовления катализаторов в этом случае будет заключаться в поиске определенных условий получения таких наночастиц или структур. Аналогично, данные понятия можно применять непосредственно при приготовлении катализаторов, если при переходе к мелким частицам наблюдается резкое изменение их реакционной способности, например, при протекании твердофазных реакций взаимодействия между компонентами и т. п. Во всех остальных случаях необходимо пользоваться более устоявшимися понятиями, такими как дисперсные частицы. В то же время, важно отметить, что многие современные технологии, именуемые в научной литературе «нанотехнологиями», в последние годы находят все большее и большее применение в синтезе катализаторов. В этой связи мы не будем, когда это необходимо, отказываться от терминологии с приставкой «нано».

### 3.2. Традиционные методы приготовления катализаторов

Приготовление катализатора от начальной стадии подготовки исходных веществ до операции получения товарного продукта определенных формы и размера представляет собой **многостадийный процесс** [11, 13, 37, 38].

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



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

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

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

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

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

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

Несмотря на то, что процесс приготовления катализаторов является многостадийным, его принято разделять на различные методы. Деление на методы приготовления основано на названии *ключевой стадии* [7], входящей в данный метод и в значительной степени определяющей основные показатели получаемого катализатора [37, 38].

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

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

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

3. Методы, основанные на *механическом смешении* компонентов, применяются в качестве альтернативы методам соосаждения или нанесения из-

за отсутствия или малого количества стоков и вредных выбросов. Основной стадией метода является диспергация и гомогенизация исходных компонентов с последующей сушкой и прокаливанием. Особенность методов данной группы – наличие менее благоприятных условий для протекания твердофазных реакций по сравнению с методами соосаждения или прокатки гетероатомных комплексных соединений.

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

Стадия термообработки является важнейшей стадией практически во всех методах приготовления. Выделение этой стадии в отдельную группу методов приготовления целесообразно только в том случае, если имеются существенные отличия от аналогичной стадии в методах 1–3. Отличия могут состоять в том, что здесь главную роль играют либо особенности проведения самого метода, приводящие к получению веществ с новыми свойствами, либо особенности используемых исходных веществ. Примером первого варианта может быть метод импульсного разложения или термохимической активации гиббсита, приводящего к получению высокодисперсного аморфного продукта, обладающего высокой реакционной способностью [39]. Второй вариант реализуется при разложении индивидуальных или сложных солей карбонатов, формиатов, оксалатов, цитратов и др., как правило, приводящем к получению высокодисперсных оксидов [40].

5. В отдельную группу относят *методы приготовления пористых тел губчатой структуры* путем химического воздействия реагентов на грубо пористое или непористое твердое тело: выщелачивание сплавов, термолиз при получении активного углерода и т. д. Эти методы находят меньшее применение, хотя с помощью их готовят ряд очень важных промышленных катализаторов и адсорбентов.

6. *Методы осаждения из газовой среды*, основанные на термическом пиролизе органических и неорганических летучих веществ в отсутствие или в присутствии окисляющих агентов. Так, пиролиз углеводородов используется для получения сажи, технического углерода, углеродных композитных носителей типа сибунит [41]. Парофазный гидролиз, или окисление летучих хлоридов  $\text{MeCl}_4$ , – для получения дисперсных порошков  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и др. [42]. Разложение карбониллов металлов, например никеля, позволяет получать высокодисперсные металлические частицы с размером менее 4 нм.

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

катализаторов очень часто применяется комбинация из различных методов приготовления. В этом случае иногда применяют термин *конструирование* катализатора [43].

### 3.3. Новые, нетрадиционные методы приготовления

Все известные нам из литературы новые методы можно классифицировать, разбив их на две большие группы [7].

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

- ионное наложение через определенное число циклов хемосорбции разных ионов на поверхности носителей;
- пиролиз летучих соединений металлов на нагретых поверхностях;
- различные методы синтеза в гидротермальных условиях, например, приготовление нового вида пористых материалов – керметов  $Al/Al_2O_3$ ;
- разложение коллоидных частиц солей высших кислот в спирте на поверхностях носителей, и др.

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

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

#### *Химические и физико-химические методы:*

- Механохимический синтез (МХС) – синтез веществ непосредственно в мелющих аппаратах высокой напряженности или при мягких температурах последующего прокаливания [17, 44].

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

невозможен,

требуется очень высоких температур,

идет по другим маршрутам.

- Метод Пекини – метод сложноэфирных полимерных предшественников, разработан более 30 лет назад для приготовления керамических порошков и тонких пленок [45].

- Синтез в суб- и надкритической воде [46].

- Электрохимические методы [47, 48]:

осаждение металлов,

синтез в неравновесных условиях на переменном токе промышленной частоты, электрохимические технологии с использованием ион-селективных мембран.

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

- различные виды плазмы,
- ультразвуковые методы (сонохимия),
- СВЧ-облучение,
- облучение ускоренными электронами,
- электронно- и ионно-лучевые методы,
- лазерное и катодное испарение с последующей конденсацией металлов,
- микродуговое окислирование сплавов с получением активных оксидов.

Необходимо отметить, что некоторые из перечисленных выше методов не используются в чистом виде для получения катализаторов. Иногда они применяются в сочетании с традиционными подходами к получению катализаторов, и их роль может сводиться к дополнительной активации каталитического материала. Это относится в первую очередь к методам плазмохимической обработки или СВЧ-облучения как способам модифицирования свойств нанесенных металлических и оксидных катализаторов [49].

В последние годы все большей популярностью для приготовления нанодисперсных частиц металлов пользуются методы, основанные на катодном или лазерном испарении вещества, с последующей его конденсацией в виде порошков или нанесенных на инертную подложку. Подробное описание этих методов можно найти в специальных монографиях [8].

### 3.4. Формование катализаторов

Методы формования можно разделить на четыре основных вида [11, 13, 30, 50]:

#### *1. Формование порошков и паст методом экструзии.*

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

#### *2. Жидкофазное или газофазное формование.*

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

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

### *3. Формование порошков методом таблетирования.*

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

### *4. Формование порошков методом окатывания.*

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

## **3.5. Требования, предъявляемые к методам приготовления**

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

### **1. Метод должен обеспечивать получение катализатора:**

- с заданным химическим и фазовым составом,
- с необходимой величиной поверхности и оптимальной пористой структурой,

- с высокой механической прочностью,

- с высокой термостабильностью,

- с заданными формой и размером зерен (гранул).

### **2. Метод должен давать воспроизводимые результаты.**

3. Метод должен быть по возможности простым и не требовать сложного оборудования.

### **4. Метод должен быть безвредным для окружающей среды.**

Здесь целесообразно сделать некоторые комментарии к пунктам 3 и 4. Требования простоты метода и технологии получения катализатора имеют в своей основе скорее коммерческие, чем научные корни. Очевидно, что при прочих равных условиях, чем проще метод, чем меньше он имеет технологических стадий, тем ниже цена катализатора. Однако удельный вес стоимости катализатора в общей стоимости продукции, получаемой в каталитическом процессе, невелик, и, следовательно, стоимость катализатора не является решающим фактором. Цена получаемого катализатора очень важна для производителей катализаторов в рамках рыночной экономики. Однако все технологические решения, направленные на снижение цены катализатора по сравнению с конкурентными аналогами, не должны отражаться на качестве катализатора. В этой связи следует подчеркнуть, что задача получения более дешевого катализатора не входит в круг проблем, решаемых научными основами приготовления. Здесь еще раз отметим, что наука о приготовлении катализаторов должна на физико-химическом уровне показывать потенциально возможные пути получения катализатора со строго заданными характеристиками, срав-

нивать достоинства и недостатки каждого метода опять же на физико-химическом уровне.

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

## 4. ПОДГОТОВКА И СИНТЕЗ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

### 4.1. Требования к исходному сырью

В качестве исходного сырья применяются разнообразные химические вещества:

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

Выбор исходного сырья определяется:

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

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

*Требования к исходному сырью:*

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

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

## **4.2. Растворы. Состояние ионов в растворах и его влияние на свойства катализаторов**

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

Из курса общей химии хорошо известно [51], что растворение представляет собой сложный физико-химический процесс, характеризующийся термодинамическими (тепловой эффект процесса, растворимость) и кинетическими (скорость растворения) параметрами. Процесс растворения состоит из двух последовательных актов:

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

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

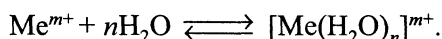
Наибольшее применение находят водные растворы солей. В этом случае предпочтительнее использование хорошо растворимых нитратов. Однако на стадиях термической обработки катализаторов могут образовываться вредные выбросы оксидов азота. Поэтому при использовании данных солей необходимо предусматривать меры очистки получаемых продуктов от примесей нитратов. Хорошо растворимые в воде хлориды и сульфаты разлагаются при достаточно высоких температурах. Требования к очистке получаемых катализаторов от примесей анионов этих солей еще более жесткие, так как они являются во многих процессах каталитическими ядами. Органические соли – формиаты, оксалаты и др., обладая удовлетворительной растворимостью, очень легко разлагаются при прокаливании, но они достаточно дороги.



Кроме того, органические остатки этих солей могут адсорбироваться на поверхности активного компонента и понижать каталитическую активность. Карбонаты – также легко разлагаются без образования вредных выбросов, не отравляют активные центры катализаторов, но обладают очень плохой растворимостью в воде.

При взаимодействии растворенной соли с водой могут протекать следующие процессы:

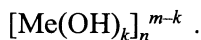
1. Гидратация с образованием мономерных аква-комплексов



2. Гидролиз



3. Полимеризация продуктов гидролиза в комплексы с общей формулой



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

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

Состав раствора зависит от:

- 1) природы катиона и аниона соли;
- 2) условий старения раствора – pH раствора, температуры, концентрации.

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

В водном растворе солей алюминия в зависимости от условий возможно присутствие четырех видов комплексов: а) мономерных –  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  или  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ; б) димерных –  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ ; в) полиядерных гидроксокомплексов (ПГК)  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  и  $[\text{Al}_7\text{O}_2(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{3+}$  [9, 52]. Фазовый состав образующихся при осаждении гидроксидов в основном определяется составом ПГК в растворе: комплекс  $\text{Al}_{13}$  ответствен за образование тригидроксидов алюминия –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , в то время как из комплекса  $\text{Al}_7$  образуется преимущественно моногидроксид  $\text{AlOOH}$ . В зависимости от условий получения растворов в них могут присутствовать различные количества того или иного ПГК, отсюда и фазовый состав осадков может также существенно различаться. Как будет показано в разделе 5.2.2, полиморфная модификация оксида алюминия напрямую зависит от фазового состава исходного гидроксида алюминия. Поскольку содержание различных ПГК алюминия, помимо других факторов, зависит от времени старения раствора, то операция длительного хранения растворов не является столь безобидной. По этой причине при приготовлении катализаторов на основе алюминия необходимо всегда четко

знать, с какими растворами необходимо работать: со свежеприготовленными или с теми, в которых процессы полимеризации завершены.

Вторым интересным примером является приведенная на рис. 8 зависимость активности медьсодержащего цеолитного катализатора в реакции окисления СО от степени полимеризации катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в исходном пропиточном растворе, определяемой величиной рН [53]. Можно выделить две области рН растворов, приводящие к образованию катализаторов, существенно различающихся по каталитической активности:

а) при  $\text{pH} < 4$  и  $\text{pH} > 9,5$  – в растворах присутствуют мономерные ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Они входят в решетку цеолита, образуя малоактивную систему.

б) при  $4 < \text{pH} < 9,5$  – растворы частично гидролизованы, они содержат полимерные ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , которые не входят в решетку цеолита. Активность образцов, полученных с использованием таких растворов, на 3–4 порядка выше и близка к активности фазы  $\text{CuO}$ .

Помимо степени гидролиза и полимеризации при синтезе катализаторов методами нанесения важно также учитывать знак и величину заряда наносимых ионов в пропиточных растворах. От того, находятся ли компоненты в анионной или катионной форме, зависит их способность к адсорбции на поверхности носителя, что в свою очередь существенно влияет на конечную дисперсность активного компонента.

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

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

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

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

2. Изучение закономерностей формирования катализаторов, получаемых с

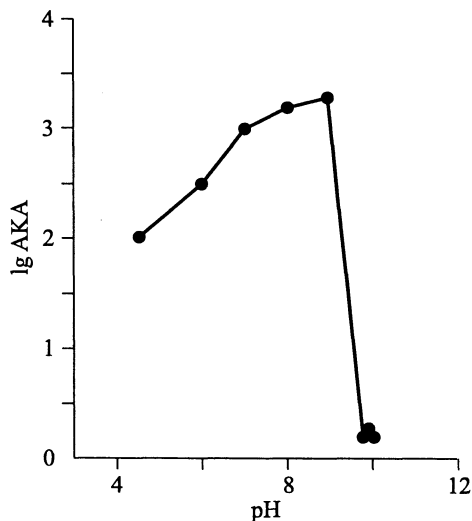


Рис. 8. Зависимость атомной каталитической активности катализатора  $\text{Cu}/\text{цеолит-Y}$  в реакции окисления СО от pH пропиточного раствора [53].

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

### 4.3. Золи как исходные вещества для синтеза катализаторов

Золи получили широкое и разнообразное применение при приготовлении различных катализаторов, сорбентов и носителей. По определению коллоидной химии, *золи – это ультрамикрорегетерогенные свободнодисперсные системы с размерами частиц от 3 до 100 нм [10].* Для придания системе устойчивости частицы часто стабилизируют введением ионов, сообщающих им некоторый заряд. Форма частиц может быть разнообразна, чаще всего встречается сферическая, как у  $\text{SiO}_2$ , но бывает и удлиненная, игольчатая, как у  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Золи могут использоваться:

- 1) как исходные вещества для приготовления катализаторов. В этом случае золи заранее готовят специальным образом, и они должны выдерживать достаточно долгое хранение;
- 2) как промежуточные вещества, образующиеся в процессе приготовления различных катализаторов по золь–гель-методу;
- 3) как катализаторы для различных каталитических процессов.

#### 4.3.1. Свойства и факторы, определяющие стабильность зольей гидроксидов и оксидов

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

Два основных свойства зольей – их дисперсность и устойчивость – оказывают существенное влияние на свойства получаемого пористого материала. Так, при синтезе силикагеля из силиказольей, не содержащих значительных количеств ионов  $\text{Na}^+$ , получен *принципиально важный экспериментальный результат*, показывающий, что *величина удельной поверхности силикагелей напрямую определяется размером частиц золя*, т. е. размеры частиц золя и размеры первичных частиц (глобул) силикагеля практически совпадают [11].

Таблица 2. Влияние размера частиц силиказоля на температуру образования муллита

Размер частиц золя $\text{SiO}_2$ , нм	Температура образования муллита, °C
<6	900
12	1050
18	1100

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

От размера частиц золя зависит и формирование катализаторов сложного состава. Так, в алюмокремниевых катализаторах температура образования кристаллической фазы муллита – сложного оксида состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , как видно из табл. 2, существенно понижается при уменьшении размера частиц золя  $\text{SiO}_2$  [54].

При синтезе многокомпонентных катализаторов с использованием золей очень важна их устойчивость в смесях и взаимное влияние на эту устойчивость. Недостаточно устойчивый золь застудневает раньше окончания приливания к нему солей активных металлов, вследствие чего ухудшаются качества катализатора.

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

Устойчивость золя характеризуется временем его жизни. Время жизни золя ( $\tau$ ) зависит от:

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

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

Влияние остальных факторов рассмотрим на примере силиказоля, наиболее подробно изученного в литературе [55]. Схематическое изображение частицы золя  $\text{SiO}_2$  приведено на рис. 9.

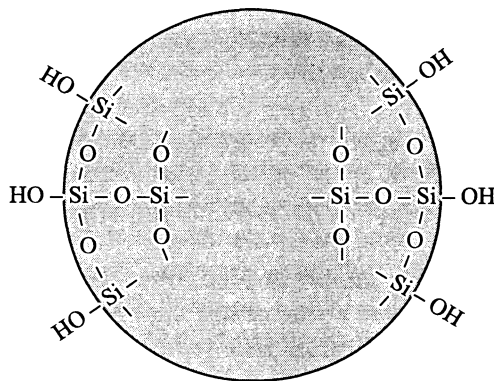


Рис. 9. Схематическое изображение частиц золя  $\text{SiO}_2$ .

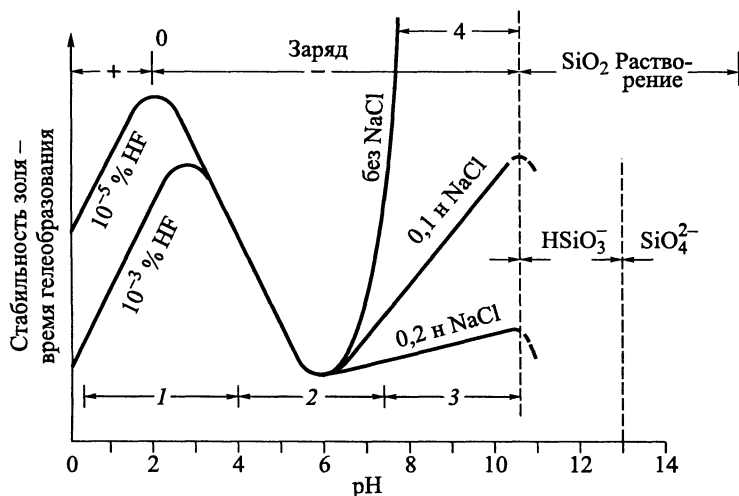


Рис. 10. Зависимость стабилизации золя или времени гелеобразования от величины pH.  
1 – метастабильная область; 2 – область быстрого агрегирования частиц; 3 – область роста частиц; 4 – стабилизированные золи.

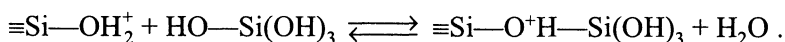
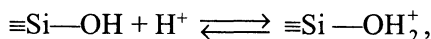
В структуре частиц силиказоля выделяют две функциональные группы:

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

Стабильность силиказоля, как видно из рис. 10, сложным образом зависит от pH [55]. Можно выделить несколько зон, существенно различающихся по стабильности золя SiO<sub>2</sub>. При изменении pH от 0 до 4 время гелеобразования проходит через максимум при pH 2. Данное значение соответствует pH изоэлектрической точки силиказоля, при котором суммарный заряд на поверхности равен нулю, и золь в этой точке стабилен. Однако незначительные отклонения величины pH от данного значения в меньшую или большую сторону приводят к резкому уменьшению времени гелеобразования, поэтому данную область называют *метастабильной*.

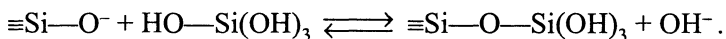
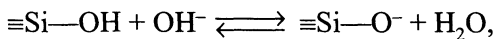
Рассмотрим одно из возможных объяснений понижения стабильности золя при изменении pH.

При pH < 2 на поверхности частиц силиказоля могут протекать следующие процессы:



Как видно, в ходе этих процессов происходит рост частиц золя за счет мономеров кремниевой кислоты. Сталкивающиеся между собой частицы за счет образования между ними силоксановых связей еще более увеличиваются

в размере и коагулируют. В том случае, когда  $\text{pH} > 2$ , также происходит рост частиц силиказоля уже по другому механизму:



Минимальная устойчивость золя и быстро протекающий процесс образования геля наблюдаются в области  $\text{pH}$  4–7, которая называется *областью быстрого агрегирования частиц*. При  $\text{pH}$  выше 7 вплоть до 10,5 доля отрицательно заряженных частиц в системе возрастает, поэтому частицы взаимно отталкиваются. При отсутствии солей в области  $\text{pH}$  8–10 золи обычно *стабильны*. В этой области продолжается рост частиц без их агрегации.

В присутствии солей электролитов устойчивость золя снижается. При низких значениях  $\text{pH}$  стабильность золя сильно зависит от микропримесей фторид-ионов, присутствующих практически во всех типах кремнезема. В присутствии 0,2 н раствора соли  $\text{NaCl}$  золь неустойчив даже в области высоких  $\text{pH}$ , в которой чистый золь очень стабилен. Как уже подчеркивалось выше, это явление имеет очень важное значение в процессе формирования многокомпонентных катализаторов.

При увеличении концентрации  $\text{SiO}_2$  в золе в 2–5 раз время коагуляции может уменьшиться более чем на порядок. Стабильность золя уменьшается при увеличении температуры раствора.

#### 4.3.2. Исходные вещества для получения золей

Исходными веществами для получения золей могут служить:

- 1) неорганические соединения (в основном соли);
- 2) различные металлоорганические соединения, в том числе и алкоксиды металлов.

Для получения золей  $\text{SiO}_2$  наибольшее практическое применение нашли силикаты натрия, состоящие из ортосиликата –  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  и метасиликата –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Однако, установлено, что свойства силиказолей, зависящие, как было показано выше, от многих факторов, зависят также и от качества исходного силиката. Так, состав – отношение  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (модуль), температура и продолжительность плавки силиката оказывают существенное влияние на устойчивость получаемого золя [56]. Наиболее стабильные золи образуются из силикатов с модулем  $< 3$ . Однако использование такого силиката требует большого количества ионообменной смолы для удаления ионов  $\text{Na}^+$  из осадка геля, так как при увеличении концентрации ионов натрия удельная поверхность силикагеля будет ниже, чем у исходного силиказоля. Когда отношение  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 4$ , золь неустойчив. Экспериментально найдено, что оптимальные значения данного соотношения для устойчивости золя колеблются в интервале от 3 до 4.

Для получения золей оксидов титана и олова используют соответствующие хлориды, поскольку эти соединения с трудом образуют нитраты. Однако

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

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

#### **4.3.3. Методы получения золь-гидроксидов и оксидов**

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

Диспергирование осуществляют путем разрушения макроскопических кусков материала до частиц коллоидного размера в коллоидных, вибрационных и планетарных мельницах, как правило, в растворах поверхностно-активных веществ. Однако при синтезе золь-оксидов и гидроксидов для приготовления катализаторов в основном применяются метод **конденсации** и обратный ему метод **пептизации** геля [11].

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

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

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

1. Получение низкомолекулярного золя путем гидролиза исходной соли. При синтезе силиказоля этой стадии предшествует операция удаления катионов натрия из технического силиката методами электродиализа или катионного обмена на ионообменных смолах.
2. Наращивание частиц золя.
3. Концентрирование золя.

#### **4.3.4. Применение и получение золь-металлов**

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

Применение золей металлов возможно в двух важных областях:

- 1) приготовление аморфных наночастиц металлов и сплавов;
- 2) приготовление нанесенных катализаторов, таких как Pd/C, Pt/C, Rh/C, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> и др.

Существуют два варианта нанесения активного металла на носитель с использованием золей [57]:

1. Совместный процесс коагуляции золя и предшественника активного компонента (в данном случае металла). Метод включает три последовательные стадии:

- а) синтез золя носителя: SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.;
- б) добавление к полученному золю соединения металла: Pd (Pt);
- в) формирование золя металла и совместная коагуляция полученных золей.

2. Нанесение золя металла на поверхность носителя методом пропитки.

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

В основе методов *конденсации* лежат процессы возникновения новой фазы металла из его атомов в гомогенной среде. Существует несколько различных способов получения золей металлов, основанных на этом принципе [58].

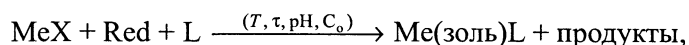
1. Органические золи металлов могут быть получены путем смешения газообразных паров металла, полученных, например, испарением металла в вольтовой дуге, с потоком паров инертного органического растворителя и замораживания этой смеси. Твердые смеси после размораживания дают соответствующие органозоли. Однако получаемые золи, как правило, грубодисперсны и имеют широкое распределение частиц по размерам (0,5–25 мкм) и могут быть легко удалены седиментацией.

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

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

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

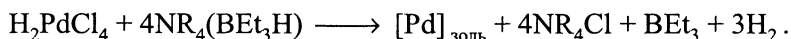
Важными аспектами синтеза золя по данному методу помимо стадии восстановления исходных соединений до металла является стабилизация полученных металлических дисперсных частиц. Общую схему получения золей металлов можно представить следующим образом [59]:





где  $T$ ,  $\tau$ ,  $pH$ ,  $[C_0]$  – параметры процесса восстановления и старения золя: температура, время,  $pH$ , начальная концентрация соли, с помощью которых регулируются размер и морфология частиц золя;  $MeX$  – исходные соединения восстанавливаемого металла:  $H_2PdCl_4$ ,  $PdCl_2$ ,  $H_2PtCl_6$ ,  $Pd(CH_3COO)_2$  и др.;  $Red$  – восстановитель: водород, формальдегид, цитрат натрия, боргидрат натрия, формиат натрия, оксид углерода, гидразин, гидроксилamina гидрохлорид, *алкилтригидроорганобораты*, спирты и др.;  $L$  – любые молекулы или органические лиганды, инертные в данной реакции, но способствующие стабилизации частиц золя металла. В зависимости от типа используемого вещества может осуществляться *электростатическая* или *стерическая* стабилизация золя. В качестве стабилизаторов описано громадное количество различных органических веществ: полиакрилат натрия, поливиниловый спирт, желатин, ПАВ и др.

Наиболее интересным в настоящее время считается использование в качестве стабилизирующих агентов соединений общей формулы  $NR_4^+X$  ( $X=Cl, Br$ ;  $R=alkyl, C_6-C_{20}$ ). Стадии восстановления и введения стабилизатора золя можно совместить, если использовать в качестве агента соединения типа *тетраалкиламмоний тригидроорганоборатов* [59]. Такое комбинирование в одной молекуле стабилизирующего агента  $[NR_4]^+$  с восстанавливающей группой  $[Bet_3H]^-$  позволяет получать высокодисперсные палладиевые коллоиды с узкой функцией распределения частиц по размерам по схеме



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

## 5. НОСИТЕЛИ

### 5.1. Роль носителей в катализаторах

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

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

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

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

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

С годами понимание роли носителя существенно расширилось. Было установлено, что между носителем и активным компонентом может происходить достаточно сложное взаимодействие вплоть до образования химических соединений. По этой причине некоторые исследователи даже утверждают, что носитель может и должен рассматриваться как активная часть каталитической системы [50].

В качестве носителей наиболее широко применяются индивидуальные и сложные оксиды, пористые материалы на основе углерода, реже карби-

ды, металлы. Строго говоря, из всех применяемых в катализе химических веществ нельзя выделить соединения, которые однозначно можно было бы отнести только к носителям. Можно привести немало примеров, показывающих, что одно и то же вещество в зависимости от области его применения может использоваться и как носитель, и как катализатор. Так, например, один из наиболее широко распространенных носителей оксид алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), с которым мы будем неоднократно сталкиваться на протяжении всей книги, используется также как катализатор для процесса переработки сероводорода в серу по методу Клауса, дегидратации спиртов, гидратации диэтилового эфира в этиловый спирт [13]. Выбор того или иного материала в качестве носителя зависит от целого ряда предъявляемых к нему требований, которые рассмотрены ниже.

***Требования, предъявляемые к носителям [11, 13, 50, 60]:***

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

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

Например, в катализаторе  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  из-за наличия катионных вакансий в решетке носителя при прокаливании при  $t > 500^\circ\text{C}$  происходит образование неактивного алюмината меди  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  [61]. Введение ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в решетку оксида алюминия с образованием  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и приготовление катализатора типа  $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  или  $\text{CoO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  обеспечивает более эффективное использование нанесенного активного компонента [50, 62].

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

Существует масса примеров, показывающих существенное влияние носителя на формирование активного компонента определенных состава и структуры. Мы на этом вопросе более подробно остановимся в разделе, посвященном рассмотрению формирования нанесенных каталитических систем [63]. Здесь же отметим, что изучение процессов взаимодействия активного компонента с носителем, приводящих к образованию как активных, так и неактивных соединений, является одной из важных проблем научных основ приготовления нанесенных катализаторов.

4. Носитель должен обладать необходимыми механическими свойствами, степень выраженности которых определяется условиями эксплуатации катализатора.

5. Носитель должен обладать высокой термической стабильностью в условиях каталитического процесса. При оценке термической стабильности носителя можно ориентироваться на значения температур Таммана и Хюттига [13].

*Температура Таммана* ( $\approx 0,5T_{\text{пл}}$ , K) – это температура, при которой наблюдается заметная подвижность атома в узлах кристаллической решетки. При этой температуре с заметной скоростью начинают протекать процессы спека-

ния пористого материала. Как видно из табл. 3, наиболее часто используемые в качестве носителей оксиды, согласно температуре Таммана, должны быть устойчивы к спеканию до температур 600–700 °С, что, как правило, выше температур проведения многих каталитических процессов. При *температуре Хюттига* ( $\approx 0,3T_{\text{пл}}$ , К) наблюдается заметная поверхностная подвижность атомов. Данная температура важна при оценке устойчивости к спеканию нанесенных на поверхность носителя частиц активного компонента.

Таблица 3. Температуры плавления основных оксидных носителей

Оксид	$T_{\text{пл}}$ , °С
SiO <sub>2</sub>	1700
TiO <sub>2</sub>	1855
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2027
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2435
ZrO <sub>2</sub>	2687
MgO	2802

6. Носитель должен обладать оптимальной величиной удельной поверхности.

7. Носитель должен обладать оптимальной пористой структурой.

8. Носитель должен иметь определенную геометрическую форму для обеспечения оптимальных гидродинамических характеристик слоя катализатора для конкретного реактора.

8. И последнее, но очень важное требование – носитель должен обладать определенным набором поверхностных функциональных групп для взаимодействия с предшественником активного компонента на стадиях нанесения [64].

## 5.2. Физико-химические свойства основных синтетических и природных носителей

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

### 5.2.1. Оксид кремния (силикагель)

Оксид кремния может существовать в нескольких кристаллических модификациях, среди которых наиболее известны кварц, тридимит и кристоболит. Однако в качестве носителя используется единственная модификация SiO<sub>2</sub> – аморфный силикагель [11, 50] – пористое вещество, построенное из тетраэдров SiO<sub>4</sub>, где каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода – с двумя атомами кремния. Пористая структура силикагеля рассматривается в рамках глобулярной модели. Применяется как носитель для очень широкого круга нанесенных металлических (Pt, Pd и др.) и активных оксидных компонентов: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с различными добавками, индивидуальные и бинарные оксидные соединения Cr, Mo, V, W, Ti и др.

Широкое использование силикагеля как носителя обусловлено целым рядом его свойств:

1. Силикагель обладает незначительной собственной каталитической активностью, что уменьшает вероятность протекания побочных реакций.

2. Силикагель обладает достаточно высокой термической стабильностью. Несмотря на недостаточно высокую температуру плавления, чистый силикагель можно прокалить до 1000 °С без заметного уменьшения удельной поверхности.

3. Силикагель обладает высокой механической прочностью.

4. Одно из основных свойств силикагеля – возможность регулировать его текстурные характеристики в широких пределах. По классическим технологиям можно получать силикагель со следующими характеристиками:

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

$$V_{\text{пор}} = 0,2\text{--}2,5 \text{ см}^3/\text{г},$$

$$r_{\text{пор}} = 1\text{--}100 \text{ нм},$$

$$\text{насыпной вес} = 0,15\text{--}0,9 \text{ г/см}^3.$$

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

**Химия поверхности силикагеля.** В химии поверхности силикагеля определяющую роль играют гидроксильные группы. При изучении поверхности силикагеля (в основном методом ИК-спектроскопии) установлено существование следующих групп (рис. 11) [64, 65]: одиночные гидроксилы (I), близко-расположенные гидроксилы, связанные водородной связью (II), парные гидроксилы (III), адсорбированная вода (IV) и силоксановые мостики (V).

Основным фактором, влияющим на концентрацию и соотношение поверхностных групп, является температура дегидратации носителя. Адсорбированная вода может быть удалена при нагреве силикагеля в вакууме до 200 °С. При дальнейшем повышении температуры до 400–600 °С удаляются водородсвязанные гидроксилы за счет выделения воды и образования силоксановых групп. При температурах выше 600 °С на поверхности существуют только одиночные и парные гидроксилы типа I и III. Поверхностная концентрация OH-групп практически не зависит от величины поверхности и метода

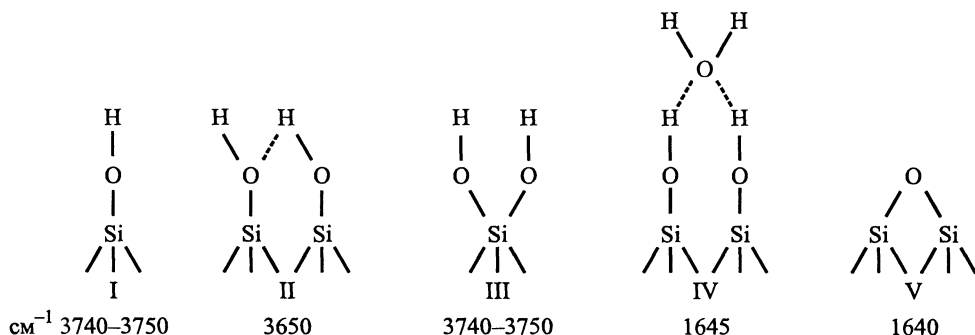


Рис. 11. Модели гидроксильных групп на поверхности силикагеля [64].

I–V см. в тексте.

приготовления и по различным оценкам составляет 7,9–9,5 и 2,0–3,0 мкмоль/м<sup>2</sup> при температурах прокаливания соответственно 200 и 600 °С.

Существует два традиционных способа получения аморфного силикагеля из силиката натрия [55]:

1. Через стадию образования золя, используя золь как исходное или промежуточное вещество.

2. Осаждение в виде *коагеля*.

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

Наиболее чистый силикагель можно получить гидролизом  $\text{SiCl}_4$  или из алкоксидов кремния по золь–гель-методу. Если сушку геля осуществлять в сверхкритических условиях, то получается очень пористый продукт, называемый *аэрогелем*.

При гидролизе  $\text{SiCl}_4$  в пламени образуется очень высокодисперсный кристаллический непористый порошок – *аэросил*.

В производстве катализаторов находят применение и некоторые природные соединения на основе  $\text{SiO}_2$ . К их числу относится *кизельгур (диатомит)* – мелкодисперсный природный кремнезем, состоящий из остатков панцирей диатомовых водорослей. На основе диатомита, например, производится ванадиевый серноокислотный катализатор СВД. Недостатком диатомита являются существенные различия в поверхности, пористой структуре и наличии примесей (Fe, Al) в зависимости от месторождения. Преимущество: широкое распределение пор по размерам (от 80 до 400 нм).

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

### 5.2.2. Оксид алюминия

Оксид алюминия обладает всеми качествами хорошего носителя и на его примере можно рассматривать многие проблемы, возникающие при подборе и использовании носителя. Следует напомнить ряд физико-химических свойств оксида алюминия, обуславливающих как его широкое применение в качестве носителя, так и специфику формирования на его поверхности нанесенного активного компонента [50].

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

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

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

- Благодаря способности гидроксида алюминия легко образовывать гель, при формировании оксида алюминия наиболее часто используются методы экструзионного формования в гранулы различной формы и жидкостного формования в сферические частицы. В этом отношении оксид алюминия не уникален, но более других оксидов и гидроксидов пригоден для формования.

- Однако самой замечательной особенностью оксида алюминия является многообразие его модификаций и наличие фазовых превращений между ними в очень широком интервале температур. Существует шесть основных переходных фаз оксида алюминия, обозначаемых буквами:  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ , и одна стабильная форма –  $\alpha$  (корунд) [13, 50, 66]. Причем, необходимо особенно подчеркнуть, что природа получаемого оксида однозначно зависит от природы прокаливаемого исходного гидроксида, а также от условий прокаливания.

Вся последовательность фазовых превращений при прокаливании приведена на рис. 12 [Там же]. Во всех случаях конечным продуктом прокаливания является корунд. Хотя образование плотноупакованной кристаллической решетки  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  термодинамически возможно при низкой температуре, реально оно происходит только после некоторой перестройки кристаллических решеток переходных фаз оксида алюминия, что требует высокой температуры. Этим объясняется тот факт, что оксид алюминия сохраняет развитую поверхность при температурах прокаливания 1000 и даже 1200 °С.

Все переходные формы оксида алюминия в той или иной степени используются при синтезе катализаторов, однако, наибольшее применение нашли две формы:  $\eta$  и  $\gamma$ . Часто эти формы называют «активными» оксидами алюминия. Эти модификации характеризуются наибольшими величинами удельной поверхности, широким набором поверхностных гидроксильных групп, и они относительно стабильны в температурном интервале, подходящем для очень многих каталитических реакций. Структуры этих оксидов очень схожи, и иногда их бывает трудно отличить друг от друга. В кристаллической решетке этих оксидов кислород расположен так же, как в шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Однако решетка  $\eta$ -формы менее упорядочена, чем у  $\gamma$ -формы. У  $\eta$ -фазы кислотность выше, чем  $\gamma$ -, и поэтому она более активна в реакциях кислотного катализа, например, в изомеризации олефинов. Кроме того,  $\eta$ -форма имеет большую удельную поверхность (450–500 м<sup>2</sup>/г), чем  $\gamma$ -форма (200–280 м<sup>2</sup>/г), однако ее

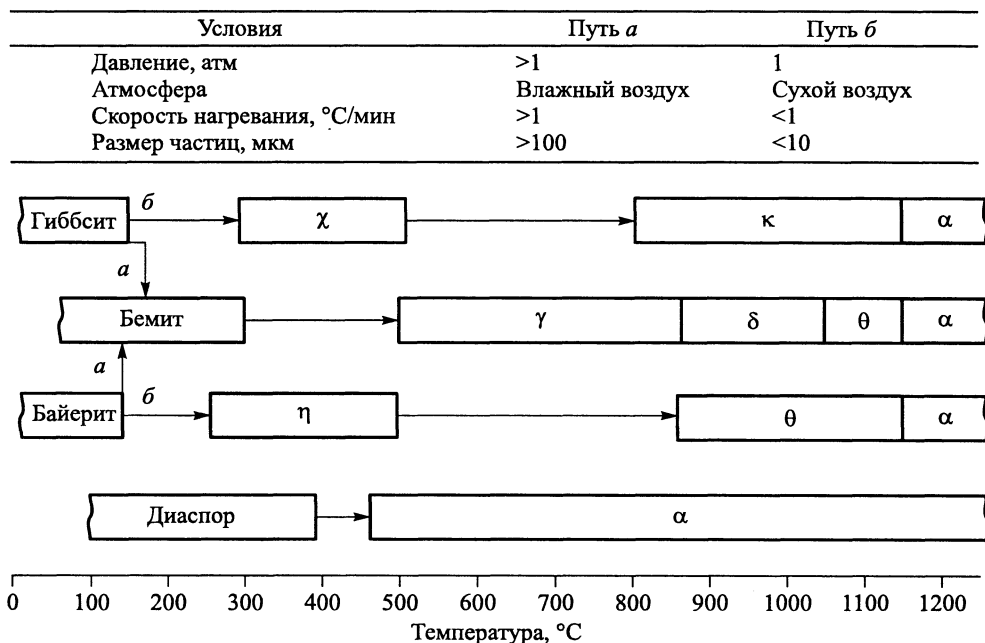


Рис. 12. Последовательность фазовых превращений при разложении гидроксидов алюминия и области существования фаз (замкнутые фигуры означают область существования фаз; открытое пространство – переходную область).

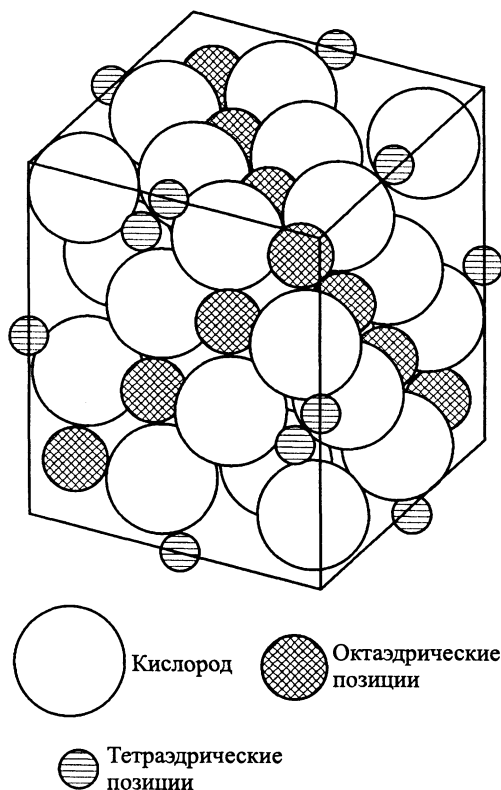
термостабильность ниже [67]. Уже при прокаливании при 500 °С удельная поверхность резко уменьшается. Прокаливание  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в интервале температур 300–700 °С не сопровождается значительным изменением величины поверхности.

В структуре шпинели все ионы кислорода эквивалентны и образуют плотную кубическую упаковку (рис. 13). Катионы расположены в пустотах между более крупными ионами кислорода. Пустоты эти делятся на октаэдрические – между шестью ионами, и тетраэдрические – между четырьмя ионами. Такую шпинельную структуру имеют многочисленные смешанные оксиды общей формулы  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ , а также некоторые индивидуальные оксиды, например  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Нетрудно заметить, что кристаллографическое соотношение общего числа атомов металлов и числа атомов кислорода для шпинели равно 3:4, тогда как в оксиде алюминия оно равно 2:3. Следовательно, в  $\eta$ - и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  часть пустот остается свободной. Поэтому переходные формы оксидов алюминия с кубической решеткой часто называют дефектными шпинелями. Предполагается, что в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  вакансии преимущественно расположены в октаэдрах, а в  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  – в тетраэдрах. В эти вакансии могут внедряться катионы активного компонента. Иногда это способствует стабилизации дисперсного состояния нанесенной активной фазы. Однако чаще такое взаимодействие играет отрицательную роль. Оксид алюминия, в отличие от силикагеля, при нагревании



Рис. 13. Структура кристалла шпинели –  $MgAl_2O_4$ .



легко образует твердые растворы и соединения с катионами тяжелых металлов. Образующиеся алюминаты и шпинельные структуры, как правило, обладают более низкой каталитической активностью, чем исходные оксидные фазы.

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

В зависимости от назначения, характера реакции, в которой будет использоваться катализатор, можно

разделить два типа носителей на основе корунда. Первый тип – носители, характеризующиеся удельной поверхностью  $S_{уд.} < 1 \text{ м}^2/\text{г}$ , второй – поверхностью  $\leq 10 \text{ м}^2/\text{г}$ . Примером первого типа являются носители для серебряных катализаторов окисления этилена, второго типа – корунд, используемый для никелевых катализаторов конверсии метана.

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

Попытки смоделировать поверхность оксида алюминия неоднократно предпринимались в литературе. Остановимся только на одной, наиболее популярной модели, основанной на предположении, что на поверхности кристаллитов находится смесь граней с низкими индексами – грани (111), (110) и

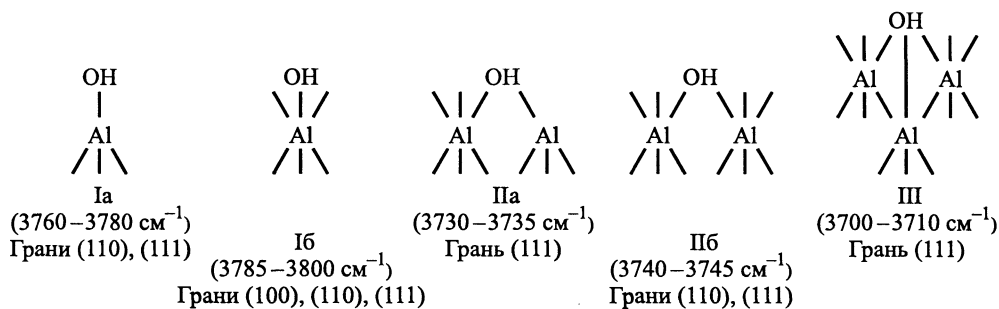


Рис. 14. Конфигурация OH-групп на идеализированной поверхности оксида алюминия (по данным [68]).

(100) шпинельной решетки. При этом предполагается, что относительное содержание каждого вида граней для различных видов оксида алюминия может меняться. В соответствии с координацией OH-групп и алюминия – тетраэдрической, октаэдрической или их комбинации – выделено пять различных типов OH-групп, схематически представленных на рис. 14 [68].

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

Гидроксиды алюминия по своему химическому составу делятся на две группы:

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

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

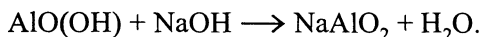
Известны две структуры, соответствующие формуле  $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – *бёмит* ( $x=1$ ), изоморфный лепидокроиту железа, и *диаспор*, изоморфный гётиту. Можно выделить и третью форму, носящую название *псевдобёмит*, или микрокристаллический, плохо окристаллизованный бёмит. Основными свойствами псевдобёмита являются избыток воды ( $x=1,5-2$ ), смещение и уширение рентгенографического пика (020) по сравнению с хорошо окристаллизованным бёмитом.

Так как основные «активные» формы оксида алюминия:  $\eta$ - и  $\gamma$ -, получают при прокаливании соответственно бёмита (или псевдобёмита) и байерита, то все существующие промышленные способы получения оксида алюминия сводятся в основном к синтезу этих гидроксидов.

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

Метод Байера состоит из следующих стадий:

1. Растворение бокситовой руды в растворе щелочи или соды



2. Отделение нерастворимых примесей.

3. Гидролиз щелочного раствора водой или углекислым газом и кристаллизация гиббсита или гидрата Байера.

Получаемый на третьей стадии грубодисперсный продукт не может напрямую использоваться при приготовлении «активных» форм оксида алюминия, так как при прокаливании в обычных условиях получается неактивная  $\chi$ -фаза оксида алюминия. Кроме того, в состав гиббсита входит некоторое количество примесей:  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,2 %),  $\text{SiO}_2$  (0,015 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,02 %).

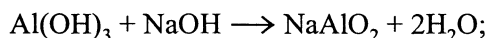
Для получения активных форм оксида алюминия прибегают к различным методам переработки гиббсита. Существует четыре основных процесса получения алюмооксидного носителя, различающихся по характеру протекающих реакций (рис. 15).

- I. Методы переосаждения.

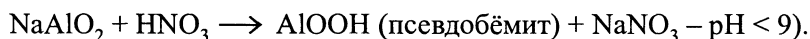
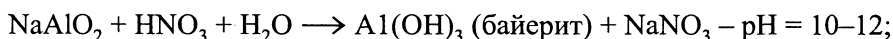
До недавнего время самыми распространенными методами получения оксида алюминия были методы *переосаждения*. В рамках этих методов гиббсит растворяют либо в щелочи, либо в кислоте, а затем вновь проводят осаждение гидроксида в специально выбранных условиях для получения байерита или псевдобёмита. В зависимости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

Алюминатная технология:

- а) растворение гиббсита в щелочи с образованием алюмината натрия



- б) переосаждение кислотой



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

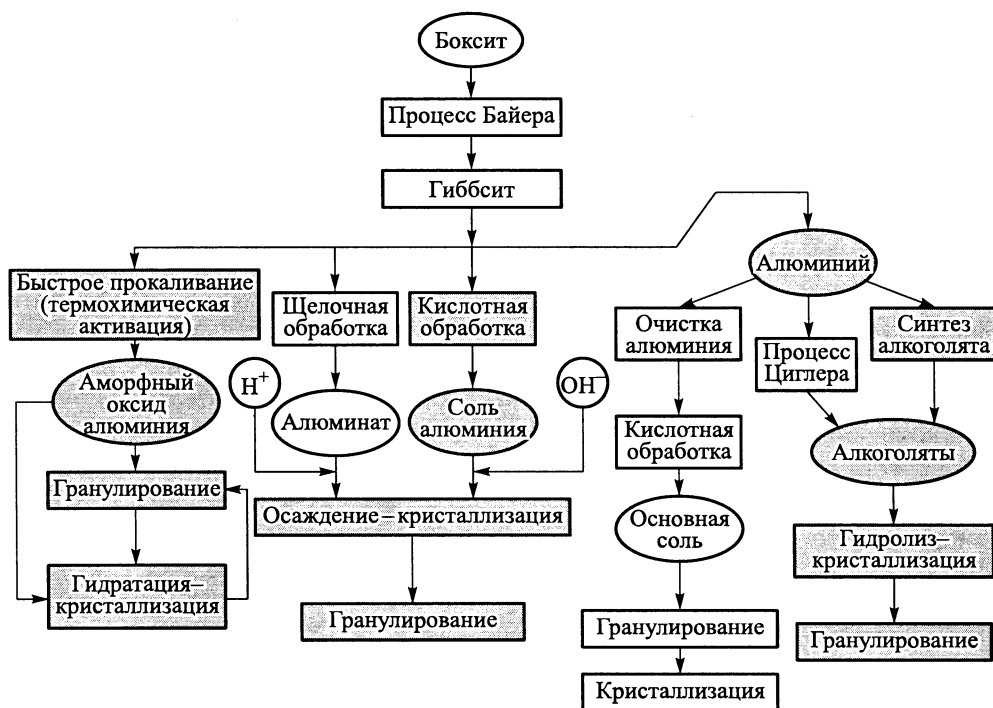
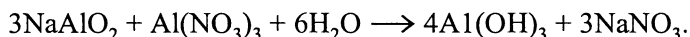


Рис. 15. Схема промышленных способов получения оксида алюминия.

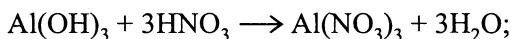
Количество побочного продукта можно снизить при переосаждении солью алюминия:



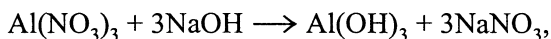
Получаемый при подкислении алюмината натрия продукт характеризуется достаточно высокой чистотой за исключением наличия в осадке примесей натрия, удаление которого методом промывки осадка является трудоемкой операцией.

*Нитратная технология:*

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



б) осаждение щелочью или водным раствором аммиака

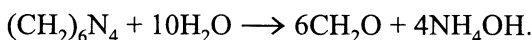


Нитратная технология также позволяет в зависимости от условий проведения процесса получать широкий набор продуктов. Однако это метод более дорогой, поскольку здесь на моль получаемого продукта расходуется три моля кислоты и соответственно три моля щелочного агента. Но с другой сто-

роны, при использовании в качестве осадителя аммиака можно избавиться от примесей натрия в осадке.

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

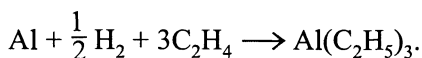
*Процесс UOP* [50]. В данном процессе водный раствор золя основной соли алюминия  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ , получаемой растворением металлического алюминия в соляной кислоте, смешивается с гексаметилентетраамином (ГМТА). Раствор через фильеру прокапывают в горячее масло. Поверхностное натяжение, возникающее на каплях золя, приводит к образованию сферических частиц. Под действием температуры масляной колонны (около  $90^\circ\text{C}$ ) ГМТА разлагается по уравнению



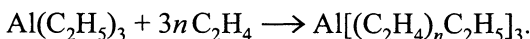
Аммиак нейтрализует основную соль алюминия и вызывает гелеобразование. Образующийся продукт далее кристаллизуют и прокаливают.

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

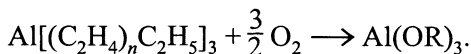
Синтез триэтил алюминия



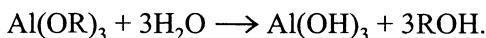
Рост цепи



Окисление триалкилалюминия

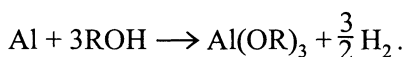


Гидролиз алкоголята

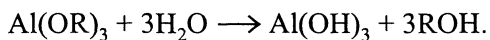


Основным продуктом этого процесса является высший спирт, а в качестве побочного продукта образуется гидроксид алюминия. Поскольку высшие спирты имеют очень высокую цену, то получаемый гидроксид становится в этом случае дешевым товарным продуктом, характеризующимся вместе с тем высокой чистотой.

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



Образующийся после гидролиза алкоголята спирт вновь возвращается в цикл:



III. Малоотходные методы приготовления. Рассмотренные выше методы получения оксида алюминия, как правило, характеризуются использованием агрессивных или дорогостоящих реагентов, наличием большого количества сточных вод и вредных выбросов, которые необходимо утилизировать. Поэтому повышенный интерес в последнее время представляют малоотходные и безреагентные методы приготовления. Принцип всех известных безотходных методов основан на переводе кристаллического гиббсита в аморфный продукт. Аморфизация гиббсита может быть проведена путем импульсного нагрева в аппаратах (метод термохимической активации дымовыми газами – ТХА, термического разложения в каталитических генераторах тепла) или механохимической активацией (МХА) в мельницах с высокой энергонапряженностью. Наилучшие результаты достигаются при сочетании обоих подходов, если продукт ТХА подвергается дополнительному тонкому измельчению. Получаемый аморфный продукт обладает большой удельной поверхностью и характеризуется высокой реакционной способностью. В присутствии воды он легко гидратируется с образованием в нейтральной или слабокислой среде высокодисперсного псевдобёмита, а в щелочной – байерита. Аморфизованный порошок можно заранее до стадии кристаллизации сформовать методом окатывания на тарельчатых грануляторах в сферические частицы, которые затем в паровоздушной среде кристаллизуются в высокопрочные шарики псевдобёмита, а затем оксида алюминия преимущественно  $\gamma$ -фазы. Такой способ получения сферического алюминия является не только безотходным, но и полностью безреагентным, так как практически не содержит «мокрых» стадий.

В целом различные варианты получения оксидов алюминия по новым малоотходным технологиям [69, 70] можно представить в виде схемы (рис. 16).

К недостатку метода импульсного нагрева следует отнести трудности выдерживания температурного режима дегидратации. Обычно получаемый по этой технологии в промышленности так называемый флэш-продукт содержит в своем составе 3–15 мас.% примесей неразложившегося гиббсита, примеси бёмита или окристаллизованной  $\chi$ -фазы оксида алюминия.

Получение продукта ТХА можно осуществлять методом термохимической активации в проточном флэш-реакторе [50, 69] или методом центробежной термической активации (ЦТА) по технологии «Цефлар<sup>TM</sup>», недавно разработанной в Сибирском отделении РАН [71]. Продукты ТХА и ЦТА сходны по своим физико-химическим свойствам, но могут существенно отличаться друг от друга по активности в реакции гидратации [72]. В наших работах [73, 74] было показано, что при переходе от промышленного флэш-продукта к микросферическому продукту ЦТА, используемому в качестве носителя  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора дегидрирования изобутана в кипящем слое, при сохранении всех основных параметров приготовления и состава катализатора

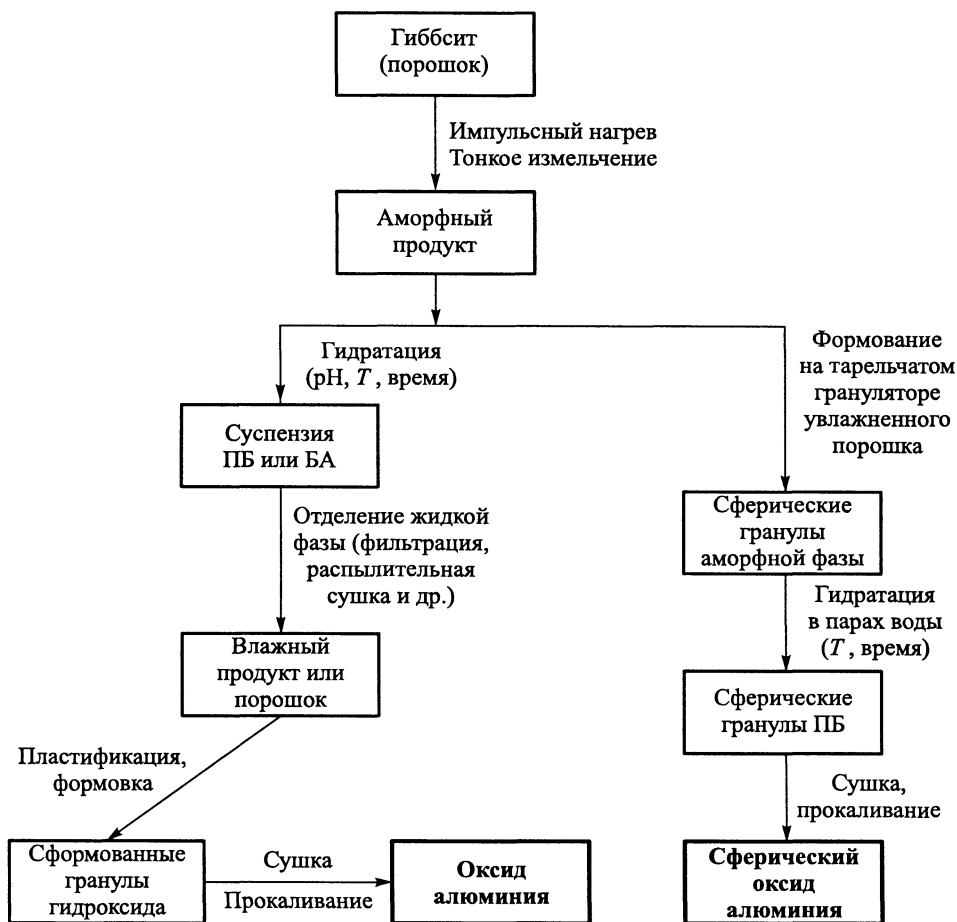


Рис. 16. Схема получения оксида алюминия с использованием метода импульсного нагрева.

постоянными удастся повысить выход изобутилена и селективность в реакции дегидрирования изобутана на 2–5 абс.% по сравнению с промышленными катализаторами.

### 5.2.3. Диоксид титана

Диоксид титана является одним из наиболее интересных носителей [50]. Оксид ванадия, нанесенный на оксид титана, на сегодня признан лучшим катализатором для многих важных промышленных процессов парциального окисления углеводородов, таких как окисление метанола в формальдегид, окисление ароматических углеводородов в присутствии аммиака в нитробензол, разложение изопропанола в ацетон или пропилен, а также окисление о-ксилола для получения фталевого ангидрида [75–78]. Считается, что уникальная способность  $V_2O_5/TiO_2$  катализировать вышеперечисленные процессы с высокой

селективностью, на которую не способны другие нанесенные оксиды, является результатом образования поверхностного оксидного соединения V–Ti.

Другой пример любопытных свойств диоксида титана связан с каталитическими свойствами нанесенного на него оксида марганца. Данный катализатор очень селективно окисляет метанол в формальдегид, причем выход достигает примерно 80 %. Напротив, оксид марганца, нанесенный на традиционные носители, оксиды кремния, алюминия, магния, ведет полное окисление метанола до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при очень низких температурах.

Феномен сильного взаимодействия металл–носитель проявляется в необычном поведении нанесенных на  $\text{TiO}_2$  различных металлов [63].

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

Помимо использования в качестве носителя важнейшей областью применения диоксида титана является фотокатализ [79].

Диоксид титана является полиморфным соединением [50]. Он имеет три кристаллических модификации: брукит, анатаз и рутил. Брукит кристаллизуется в ромбоэдрической форме, анатаз – в тетрагональной, а рутил – в плотно упакованной тетрагональной. Фазовые переходы одной модификации в другую зависят от давления, температуры. Наиболее устойчивой модификацией, обладающей наиболее компактной структурой, является рутил. Однако наибольшее распространение в качестве носителя находит низкотемпературная фаза – анатаз. Переход последнего в рутил с ростом температуры прокалывания сопровождается уменьшением поверхности. Анатаз превращается в рутил при 900 °С. Однако реальная температура фазового перехода зависит от чистоты исходного продукта и условий его получения.

Диоксид титана может быть получен гидролизом в жидкой среде, пламенным гидролизом или окислением тетрахлорида титана, по реакциям [42, 50, 80]:

1.  $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}$ .
2.  $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}$ .
3.  $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$ .

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

Хорошо известна, однако, способность  $\text{TiCl}_4$  дымить на воздухе. Но эта проблема может быть устранена при его растворении в органическом растворителе или в очень концентрированном растворе соляной кислоты. Однако получаемые при гидролизе осадки требуют тщательной отмывки от примесей ионов хлора.

Диоксид титана может быть также получен сернокислотным способом из титаносодержащего сырья (ильменита, титановых шлаков, лопарита). Синтез многостадийный и включает следующие стадии [81, 82]:

- Разложение концентрата серной кислотой.
- Очистка растворов от различных примесей в зависимости от вида используемого сырья.



- Гидролитическое выделение метатитановой кислоты из сернокислых растворов.

- Прокаливание осадка с получением диоксида титана.

При гидролизе получается продукт переменного состава, который кроме  $\text{TiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  содержит значительное количество  $\text{SO}_3$ . Полностью сернокислые группы удаляются только после прокаливания осадков при 850–900 °С.

Основная проблема в использовании диоксида титана в качестве носителя – его плохая формуемость в чистом виде, и имеется не много фирм, поставляющих гранулированный  $\text{TiO}_2$ . Коммерческий  $\text{TiO}_2$  обычно имеет удельную поверхность около 35–40 м<sup>2</sup>/г. Хотя в научных публикациях можно найти информацию о синтезе прокаленного при достаточно высоких температурах диоксида титана с поверхностью до 100 м<sup>2</sup>/г.

При получении диоксида титана по золь–гель-методу из алкоксидов в сочетании с низкотемпературной сушкой в сверхкритических условиях удается получить непрокаленные аэрогели в форме анатаза с удельной поверхностью в пределах 600–750 м<sup>2</sup>/г и объемом пор до 2,1 см<sup>3</sup>/г [83]. Несмотря на то, что проковка при 800 °С приводит к резкому уменьшению удельных поверхности и пористости соответственно до 350 м<sup>2</sup>/г и 0,9 см<sup>3</sup>/г, эти характеристики значительно превышают аналогичные для образцов, приготовленных традиционными методами.

**Химия поверхности диоксида титана.** В равновесии с водой или ее парами поверхность анатаза и рутила содержит как хемосорбированные ОН-группы, так и адсорбированные молекулы воды. Природу гидроксильных групп на поверхности  $\text{TiO}_2$  можно рассмотреть на примере рутила. Рутит кристаллизуется таким образом, что на поверхность кристалла в основном выходят три типа граней: (110), (100) и (101), причем грань (110) преобладает (60 %). В объеме рутила ионы титана координированы шестью ионами кислорода. На гранях (100) и (101) находятся пятикоординационные ионы титана, а на грани (110) – равное количество пяти- и четырехкоординационных ионов. Поэтому предполагается, что на грани (110) при диссоциативной хемосорбции воды образуется два типа гидроксильных групп. Кислород адсорбируемой молекулы воды локализуется в вакантном координационном положении поверхностного пятикоординационного иона титана ( $\text{OH}_a$ ), а диссоциированный протон присоединяется к ближайшему аниону кислорода надповерхностного слоя ( $\text{OH}_b$ ). Таким образом, предполагается, что  $\text{OH}_a$  имеет один ближайший ион  $\text{Ti}^{4+}$ , а  $\text{OH}_b$  – два. Подобную картину диссоциативной адсорбции можно принять и в отношении граней рутила (100) и (101), но в этих случаях присоединение протона к надповерхностному кислороду дает гидроксильную группу только одного типа.

#### 5.2.4. Оксид магния

В научной литературе очень часто встречается упоминание об использовании оксида магния в качестве носителя для различных металлов и оксидов. Среди наиболее интересных систем можно отметить Ru–Cs/MgO-катализато-

ры синтеза аммиака,  $V_2O_5$ /MgO-катализаторы окислительного дегидрирования пропана в пропилен, нанесенные Au- и Pd-катализаторы глубокого окисления и др. [84–87]. Однако использование оксида магния в качестве носителя в промышленном масштабе не находит такого широкого применения, как рассмотренных выше оксидов кремния, алюминия и титана. Научный интерес к оксиду магния часто обусловлен использованием его в качестве модельного объекта, обладающего ярко выраженными основными свойствами, при сопоставлении процессов формирования нанесенных металлов и оксидов по сравнению с другими носителями. Большее промышленное применение находит оксид магния в качестве компонента катализаторов сложного состава.

MgO имеет кубическую ячейку типа NaCl. Пористый оксид магния может быть получен разложением солей, например, магнезита  $MgCO_3$ , оксалата магния или дегидратацией брусита  $Mg(OH)_2$ . При разложении магнезита получают оксид, содержащий все примеси, имевшиеся в исходном магнезите. Более чистый продукт может быть получен из гидроксида, приготовленного методом осаждения из нитрата магния. Величина удельной поверхности и пористая структура MgO зависят от условий получения и условий дегидратации  $Mg(OH)_2$ . Несмотря на то, что MgO принадлежит к числу наиболее тугоплавких оксидов, образцы с высокой удельной поверхностью получить достаточно проблематично [67, 88]. Она уменьшается от 140–180 м<sup>2</sup>/г при прокаливании при 350 °С до 90 и 40 м<sup>2</sup>/г при прокаливании соответственно при 500 и 700 °С.

Принципиально новые возможности получения высокодисперсных порошков оксида магния удалось реализовать по золь–гель-методу через алкоксиды магния. Так, удельная поверхность оксида магния, полученного по золь–гель-методу в сочетании с методом сушки в сверхкритических условиях и прокаленного при 500 °С, может достигать 400–500 м<sup>2</sup>/г [89, 90]. Нанодисперсные порошки оксида магния, полученные таким способом, проявляют удивительные свойства деструктивных адсорбентов различных ядовитых органических соединений [91], в том числе и отравляющих веществ [92]. Недавно было показано, что аэрогельный оксид магния обладает перспективными свойствами как катализатор гидрохлорирования хлорорганических углеводородов [93] и селективного хлорирования метана [94, 95].

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

Диссоциативная адсорбция воды на поверхности оксида магния приводит к образованию гидроксильных групп, как и для других оксидов [60]. Это могут быть группы двух типов: одни располагаются над ионом магния и содержат кислород молекулы воды, а другие образуются при связывании протона на соседнем с магнием ионе кислорода. Полное гидроксильное покрытие граней (100), (110) и (111) должно приводить соответственно к концентрации гидроксильных групп 11, 8 и 6,5. Экспериментально найденная величина 11 ОН/нм<sup>2</sup> позво-

ляют предположить преимущественный выход на поверхность кристаллитов порошка оксида магния граней (100). При нагревании в вакууме до 700 °С концентрация гидроксильных групп уменьшается до 0,5 ОН/нм<sup>2</sup>, а после нагревания до 900 °С их содержание становится ниже предела обнаружения.

### 5.2.5. Диоксид циркония

Материалы на основе нанокристаллического диоксида циркония обладают уникальными физико-химическими свойствами [96] и по этой причине находят широкое практическое применение в первую очередь при производстве цирконистых огнеупоров, керамики, эмалей, стекла. Диоксид циркония относится к числу наиболее тугоплавких оксидов, он нерастворим в большинстве кислот (за исключением плавиковой и концентрированной серной), щелочей, органических растворителей керамики. В последние годы диоксид циркония привлекает большое внимание катализаторов при использовании его в качестве носителя или одного из компонентов катализаторов для высокотемпературных процессов: носителей и катализаторов при производстве синтез-газа методом паровой конверсии метана, восстановлении NO<sub>x</sub>, окислении СО, синтезе Фишера–Тропша, гидрообессеривании, дегидрировании этилбензола. Использование ZrO<sub>2</sub> в качестве носителя нанесенных металлических катализаторов глубокого окисления обусловлено его уникальной способностью стабилизировать активные металлы в процессе работы при очень высоких температурах. Высокая термическая и гидротермическая стабильность диоксида циркония обуславливает его высокую перспективу для применения в процессах в среде водяного пара. Однако наибольший интерес среди специалистов в области катализа в последние два десятилетия привлекали композиции на основе сульфатированного диоксида циркония SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> в качестве катализаторов изомеризации алканов, нитрования бензола и многих других реакций, катализируемых сильными твердыми кислотами [97].

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

Обычно оксидная форма циркония представляет собой диоксид, который существует в пяти модификациях [50]:

- бадделейит, моноклинная решетка,
- низкотемпературная тетрагональная модификация,
- высокотемпературная тетрагональная модификация,
- орторомбическая,
- высокотемпературная кубическая.

Одним из распространенных способов получения диоксида циркония для каталитических целей является прокаливание осажденного гидроксида циркония. В качестве исходных солей используются гидраты оксинитрата или оксихлорида цирконила: ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O, ZrOCl<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O. Схема фазовых пре-

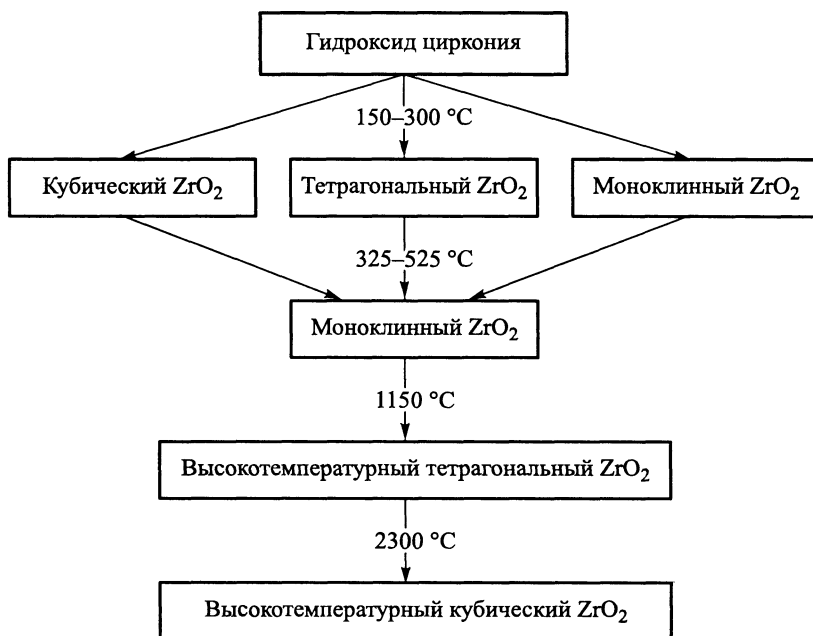


Рис. 17. Схема фазовых превращений диоксида циркония при прокаливании при различных температурах.

вращений при прокаливании получаемого при осаждении гидроксида циркония приведена на рис. 17.

При дегидратации гидроксида циркония в зависимости от условий его получения могут образовываться метастабильные низкотемпературные кубические или тетрагональные модификации диоксида циркония, а также моноклинная фаза. При прокаливании при температурах выше 325–525 °C все низкотемпературные модификации полностью переходят в моноклинную фазу. Процесс полиморфных превращений сопровождается резким уменьшением удельной поверхности образцов. При этом, как видно из рис. 18, если удельная поверхность исходных гидроксидов составляет 150–180 м²/г, то образцы, прокаленные при температурах 600 °C и выше, имеют удельную поверхность не более 10–20 м²/г. Объем пор таких образцов не превышает 0,2 см³/г (рис. 19).

По отмеченным выше причинам до недавнего времени чистый диоксид циркония моноклинной структуры в гранулированном виде на рынок не поставлялся. В последнее время в научных статьях появились ссылки на использование в качестве носителя экструдатов ZrO₂ фирмы Norton с объемом пор 0,28 мл/г и удельной поверхностью 49 м²/г (Norton XZ16075). Однако условия синтеза данного носителя не приводятся.

подавляющее большинство настоящих и перспективных применений диоксида циркония при получении как керамики и огнеупоров, так и носителей связано с его тетрагональной и кубической модификациями, стабильными, как было отмечено выше, лишь при очень высоких температурах.

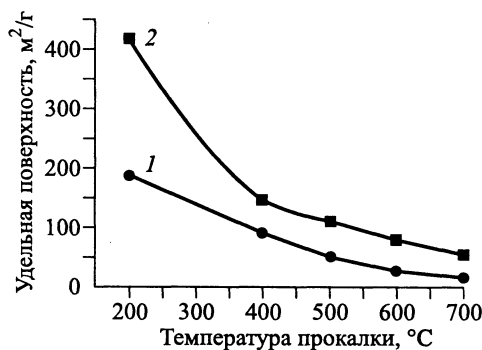


Рис. 18. Зависимость удельной поверхности от температуры прокаливания диоксида циркония, полученного методом традиционного осаждения (1) и по золь-гель-технологии (2).

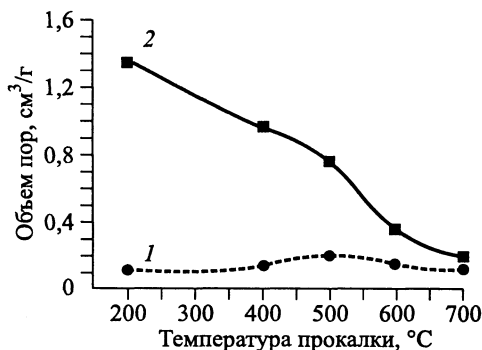


Рис. 19. Зависимость объема пор от температуры прокаливания диоксида циркония, полученного методом традиционного осаждения (1) и по золь-гель-технологии (2).

И стабилизировать высокосимметричную кристаллическую решетку  $ZrO_2$  можно, либо снизив размер частиц оксида до нанометрового диапазона, либо введя в структуру различные катионы и анионы ( $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $NO_3^-$ ) [98, 99].

Твердые растворы кубической структуры  $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  ( $x = 5-10$ ), полученные прокаливанием при 700 °C соосажденных гидроксидов циркония и кальция, имеют удельную поверхность 70–100 м²/г, что в несколько раз превышает поверхность чистого диоксида циркония моноклинной структуры, полученного в аналогичных условиях [99]. При этом в наших работах [99–101] экспериментально доказана принципиальная возможность приготовления активных поверхностных центров путем нанесения сульфат-ионов на окристаллизованные кубические кристаллические структуры на основе  $ZrO_2$ , стабилизированной добавками кальция, без изменения объемных свойств каталитической системы. В то же время для чистого, немодифицированного  $ZrO_2$  закрепление сульфат-ионов возможно только при их нанесении на гидратированную непрокаленную форму диоксида циркония [97].

В мировой литературе в последние годы большое внимание уделяется вопросам усовершенствования существующих и развития новых методов получения нанодисперсных частиц оксида циркония. Среди этих методов следует выделить: золь-гель-метод из алкоксидов [102, 103], механохимический синтез в планетарных мельницах [104], лазерное испарение с последующей конденсацией [105], метод взрыва [106]. Существенного прогресса в области увеличения удельной поверхности и пористой структуры диоксида циркония удалось достичь при использовании золь-гель-метода его получения из алкоксидов циркония в сочетании с сушкой в сверхкритических условиях [107]. Удельная поверхность высушенных аэрогелей достигает в зависимости от природы исходного алкоксида и растворителя 390–520 м²/г. Хотя в процессе прокаливания удельная поверхность так же резко уменьшается, но, как видно

из рис. 18, она в 2–3 раза превосходит поверхность образцов, полученных традиционным методом осаждения. Еще более существенные различия наблюдаются для данных по объему пор образцов, полученных разными способами (см. рис. 19) [107]. Характерно, что в аэрогельных образцах даже после прокаливании при 700 °С до 70 % диоксида циркония находится в тетрагональной форме.

### 5.2.6. Оксид церия

В последние годы большой интерес исследователей вызывает использование в качестве носителя оксида церия. Чтобы понять причину такого интереса, необходимо рассмотреть кристаллическую структуру  $\text{CeO}_2$ . Диоксид церия имеет кубическую гранецентрированную решетку типа флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), состоящую из кубической упаковки плотно упакованных атомов металла с тетраэдрическими вакансиями, заполненными атомами кислорода (рис. 20, а) [108].

Особенность структуры флюорита состоит в том, что она обеспечивает высокую устойчивость катионной подрешетки, при этом кислородная матрица может претерпевать существенные изменения. Атомы кислорода, находящиеся в тетраэдрических вакансиях, очень подвижны и легко покидают решетку оксида церия, образуя большое разнообразие нестехиометрических оксидов с двумя предельными случаями  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Если, например, удалить один атом анионной упаковки (рис. 20, б), то при этом не изменятся ни гранецентрированное расположение катионов, ни координация оставшихся анионов. Анионный дефицит приводит лишь к понижению координационного числа отдельных атомов металла. Для сохранения общей нейтральности соединения суммарная валентность катионов должна понизиться. Таким образом, в зависимости от числа анионных вакансий общая формула флюорита может быть записана как  $\text{MO}_{2-x}$ . В структуре  $\text{CeO}_2$  наряду с катионами  $\text{Ce}^{4+}$  находится некоторое количество  $\text{Ce}^{3+}$ , что приводит к появлению анионных вакансий –  $\text{CeO}_{2-x}$ .

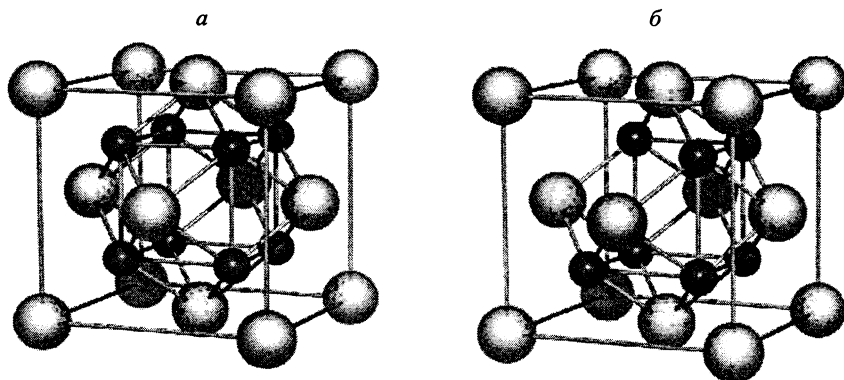
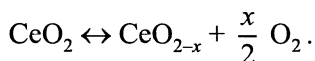


Рис. 20. Структура стехиометрического  $\text{CeO}_2$  (а) и после удаления одного атома кислорода (б).

Таким образом, структура  $\text{CeO}_2$  может аккумулировать большую долю кислородных вакансий без изменения, что соответствует трансформации



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

Многочисленные исследования указывают на следующие важные характеристики  $\text{CeO}_2$ , делающие выгодным его использование в качестве носителя для катализаторов многих реакций [109, 110]:

- $\text{CeO}_2$  способствует диспергированию благородного металла;
- увеличивает каталитическую активность на граничных центрах металл–носитель;
- способствует окислению CO за счет подвижного кислорода в решетке  $\text{CeO}_2$ ;
- $\text{CeO}_2$  обладает высокой кислородной емкостью за счет окислительно-восстановительной пары  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , благодаря чему может обеспечивать окислительно-восстановительные циклы при изменении соотношения воздух/топливо в так называемых трехмаршрутных катализаторах окисления.

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

Одним из недостатков оксида церия является то, что в области высоких температур  $\text{CeO}_2$  оказывается нестабильным. Это прежде всего проявляется в изменении его текстурных характеристик: величина удельной поверхности  $\text{CeO}_2$  обычно падает до нескольких  $\text{м}^2/\text{г}$  при термической обработке  $\sim 1000$ – $1100$  К в зависимости от условий получения и режима прокаливания. При выборе  $\text{CeO}_2$  не менее важным фактором является его стоимость, которая значительно выше, чем у таких носителей, как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Поэтому  $\text{CeO}_2$  используется в основном в комбинации с другими оксидами.

### **5.2.7. Многокомпонентные носители**

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

#### **5.2.7.1. $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ – шпинели**

Выше отмечалось, что низкотемпературные формы оксида алюминия, являясь хорошими носителями ряда катализаторов, обладают существенным недостатком, заключающимся в способности связывать активные компонен-

ты катализаторов с образованием неактивных соединений типа шпинелей. Это обусловлено наличием катионных вакансий в кубической кристаллической решетке оксидов. Отсутствие вакансий характерно только для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Однако малая удельная поверхность делает его не пригодным для использования в качестве носителя для очень большого количества катализаторов. Более перспективными в этом отношении являются соединения шпинельной структуры на основе оксида алюминия, такие как  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Они имеют тот же тип кристаллической решетки, как и «активные» формы оксида алюминия, при этом сочетают высокую инертность с крайне высокой термостабильностью фазового состава и текстуры.

Нанесение  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$  и других оксидов на  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  обеспечивает более эффективное использование активного компонента в процессах глубокого окисления, по сравнению с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [62]. Использование  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  в качестве носителя для платины, модифицированной добавками олова, позволило создать катализатор дегидрирования изопентана и н-бутана, способный работать при разбавлении сырья водяным паром и, как следствие, проводить процесс получения изопрена и бутадиена из изопентана или н-бутана в одну стадию [111–113].

Шпинели обычно получают высокотемпературным прокаливанием смеси оксидов или гидроксидов алюминия с оксидами или гидроксидами магния или цинка. Эти смеси готовят либо механическим смешением исходных компонентов [114, 115] или совместным осаждением из растворов солей [116, 117]. Формирование шпинели, полученной методом смешения, происходит при более высоких температурах [114], чем при получении методом соосаждения [118]. По этой причине носители содержат примеси непрореагировавших исходных оксидов и имеют более низкую удельную поверхность, чем образцы, полученные прокаливанием соосажденных гидроксидов.

Шпинельные носители характеризуются ярко выраженной мезопористой структурой. К числу недостатков следует отнести более низкую удельную поверхность и механическую прочность шпинелей по сравнению с  $\gamma$ - и  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### 5.2.7.2. Цементсодержащие носители – $n\text{CaO}\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$

Большими удельной поверхностью, механической прочностью и термостабильностью обладают носители на основе алюминатов кальция [119].

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



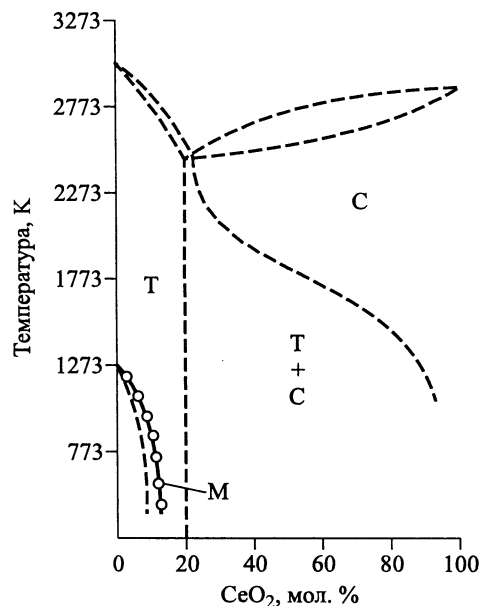
В литературе имеются сведения о высоких эксплуатационных качествах целого ряда оксидных или образующихся из этих оксидов металлических катализаторов очистки газовых выбросов от оксида углерода и углеводородов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$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

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

### 5.2.7.3. Система $\text{Ce-Zr-O}$

Существенного улучшения текстурных и структурных характеристик диоксида церия многие исследователи ожидают от создания бинарной системы  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Обусловлено это тем, что из-за близких ионных радиусов церия и циркония ( $r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,88 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,82 \text{ \AA}$ ) и изоморфности структур  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  введение циркония в структуру диоксида церия сопровождается образованием твердых растворов [120, 121].

Как видно из фазовой диаграммы (рис. 21), в указанной системе образуются твердые растворы трех типов: моноклинный, тетрагональный, кубический, и отсутствуют соединения определенного состава. Анализ фазовых диаграмм показывает, что для данной бинарной системы ниже 1273 К при молярной доле  $\text{CeO}_2$  ниже 20 % формируется монофазная область моноклинной симметрии. Если содержание  $\text{CeO}_2$  выше 80 %, формируется только кубическая фаза. Средняя область фазовой диаграммы  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  является наиболее сложной и неясной вследствие присутствия в ней большого числа стабильных и метастабильных фаз тетрагональной симметрии.



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

Введение циркония в  $\text{CeO}_2$  в большинстве случаев приводит к увеличению  $S_{\text{БЭТ}}$  бинарных образцов. Однако при прокаливании при высоких температурах приводит к уменьшению удельной поверхности бинарной системы. По

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

Т — тетрагональная фаза, С — кубическая, М — моноклинная.

этой причине поиск способов повышения термической устойчивости системы  $\text{Ce-Zr-O}$  является в настоящее время предметом многочисленных исследований.

**Методы приготовления бинарной системы  $\text{Ce-Zr-O}$ .** В литературе рассмотрено множество подходов к приготовлению бинарных оксидных систем  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ .

Наиболее часто используются следующие методы:

совместное осаждение;

золь-гель-метод;

керамический метод – метод механического смешения с последующей высокотемпературной прокалкой;

синтез через полимерные предшественники, основанный на методе Пекини.

В качестве носителей могут использоваться и другие композиции оксидов, например,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (аморфные алюмосиликаты, цеолиты),  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  и др. Однако здесь следует отметить, что при взаимодействии перечисленных оксидов происходят существенные изменения кислотно-основных свойств бинарных композиций по сравнению с индивидуальными оксидами. По этой причине применение некоторых сложных оксидных систем в качестве носителей для нанесенных металлов оправдано в основном для получения бифункциональных катализаторов. В целом же бинарные и более сложные композиции, составленные из индивидуальных оксидов, которые по многим признакам можно отнести к носителям, превращаются в катализаторы для различных процессов и под принятые нами выше определения носителей не подходят.

## **5.2.8. Углеродные носители**

### **5.2.8.1. Активные угли**

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

Проблема применения и получения носителей на основе различных графитов и углей настолько разнообразна и интересна, что могла бы быть основой для отдельного самостоятельного курса. Здесь мы остановимся только на основных принципах получения активных углей (АУ). Более детальную информацию о методах получения, структурных и текстурных характеристиках АУ можно найти в обзорах [41, 122].

Обычно получение АУ проводят в две стадии:

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

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

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

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

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

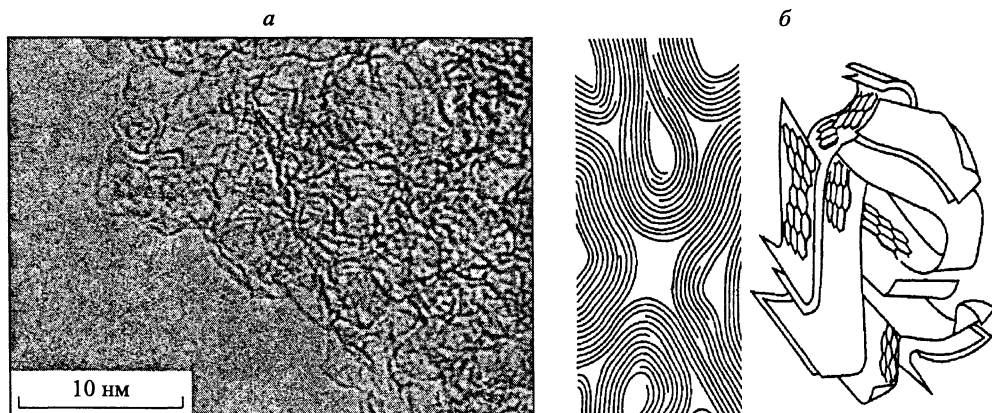


Рис. 22. Электронно-микроскопический снимок (а) и схематическое изображение (б) наноструктуры кемерита.

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

### 5.2.8.2. Углерод-углеродные пористые материалы – сибуниты

Отмеченные выше недостатки АУ, в основном связанные с их низкой механической прочностью и наличием примесей, стимулировали в последние два десятилетия создание ряда новых пористых материалов на основе углерода. К числу новых разработок относится целый класс углеродных материалов с общим названием *сибуниты*, представляющих собой углерод-углеродный композиционный материал [123]. Схема получения приведена на рис. 23 [41, 123].

На первом этапе готовят сажу или технический углерод (*а*). Их получают пиролизом различных углеродсодержащих соединений в газовой фазе при 800–2000 °С. Далее технический углерод формуют в гранулы определенных размера и формы и затем обрабатывают газообразными углеводородами при повышенной температуре (*б*). Образующийся пиролитический углерод отлагается на поверхности первичных глобул технического углерода. После этого проводится *стадия активации* путем выжигания части углерода при термообработке в окислительной атмосфере в присутствии СО или паров воды (*с, в–е*). В начальной стадии активации преимущественно образуются микропоры размера ~ 1,2 нм. Это результат выгорания наиболее дефектных кластеров пироуглерода (ПУ), состоящих в среднем из трех карбеновых слоев. Когда образующиеся поры достигают поверхности частиц технического углерода, начинается преимущественное выгорание именно этих частиц. Этот эффект обусловлен тем, что исходные сажи получены при 1600–1800 °С и имеют более разупорядоченную структуру, чем слои ПУ на их поверхности. При достаточно больших степенях обгара частицы сажи могут выгореть практически полностью с образованием структур типа губчатых. На этой стадии происходит развитие объема пор и удельной поверхности.

Таким образом, в результате активации формируется пористая матрица из пиролитического углерода в виде «слепок» от формы глобул исходного технического углерода. Матрица имеет пористую внутреннюю

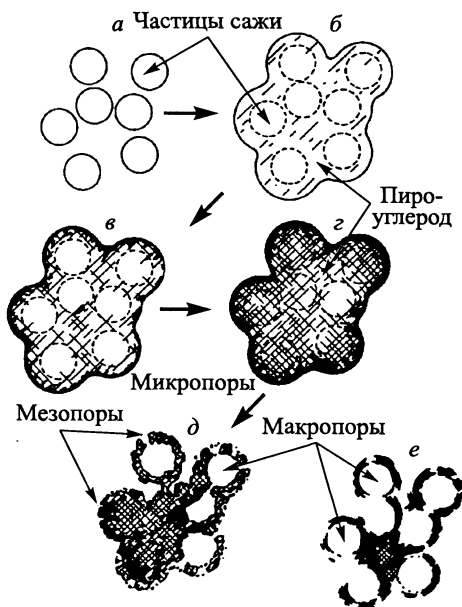


Рис. 23. Схема формирования пористых углерод-углеродных материалов типа сибунит.

*а–е см. в тексте.*

часть и более плотные стенки, обеспечивающие высокую механическую прочность носителя.

В результате удельная поверхность сибунитов может изменяться в диапазоне 1–800 м<sup>2</sup>/г. В целом методология синтеза сибунитов позволяет изменять их текстурные характеристики практически во всем диапазоне, важном для задач катализа и адсорбции. Так, выбор дисперсности, условий механической обработки и формовки исходной сажи позволяет варьировать размер макропор в диапазоне 100–1000 нм, мезопор в диапазоне 10–100 нм, объем мезопор может направленно регулироваться также количеством осажденного ПУ, степенью активации. Объем микропор с размерами около 1 нм управляется количеством нанесенного ПУ и степенью активации. Все это позволяет рассматривать сибуниты именно как новый класс углеродных пористых материалов широкого назначения. Следует добавить, что по механической прочности сибуниты существенно превосходят подавляющее большинство традиционных АУ.

### 5.2.8.3. Углерод-минеральные носители

В основу разработок новых пористых углеродных композиционных материалов был положен хорошо известный и приносящий большие неприятности факт образования углеродистых («коксовых») отложений на поверхности оксидов и металлов при каталитической переработке различных углеводородов в процессах дегидрирования, крекинга, риформинга, паровой конверсии алкилирования и др. [124]. Это приводит к блокировке активной поверхности и дезактивации катализаторов. Громадные усилия разработчиков катализаторов направлены как на борьбу с самим явлением зауглероживания катализаторов, так и на устранение его последствий. Однако это, изначально казавшееся во всех отношениях отрицательным явление удалось направить в сторону синтеза очень полезных композиционных углеродсодержащих адсорбентов и носителей со свойствами, которыми не обладают активные угли.

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

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

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



Рис. 24. Схема формирования углерод-минеральных носителей.

Примерная схема получения углерод-минерального материала на основе данного механизма приведена на рис. 24.

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

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

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

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

Механизм состоит из двух этапов [124]:

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

2. Физического – миграция образовавшихся атомов углерода путем диффузии через металлическую частицу к центрам кристаллизации графитовой

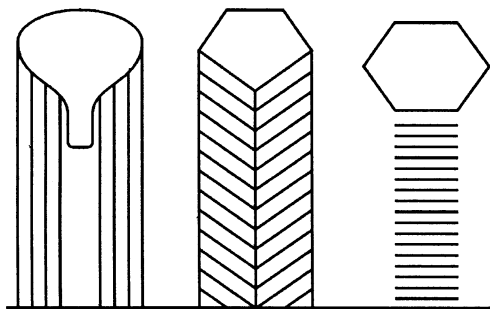


Рис. 25. Примеры морфологических форм каталитического волокнистого углерода.

фазы на тыльной стороне этой частицы.

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

морфологических структур получаемых углеродистых отложений, названных КВУ – каталитический волокнистый углерод, приведены на рис. 25. Обычно это волокна или нити, иногда полые внутри. В головной части каждого волокна находится частица металла. Размер и форма волокон определяются формой и химической природой активных металлических частиц, а также природой используемого углеродсодержащего компонента и температурой каталитической реакции зауглероживания.

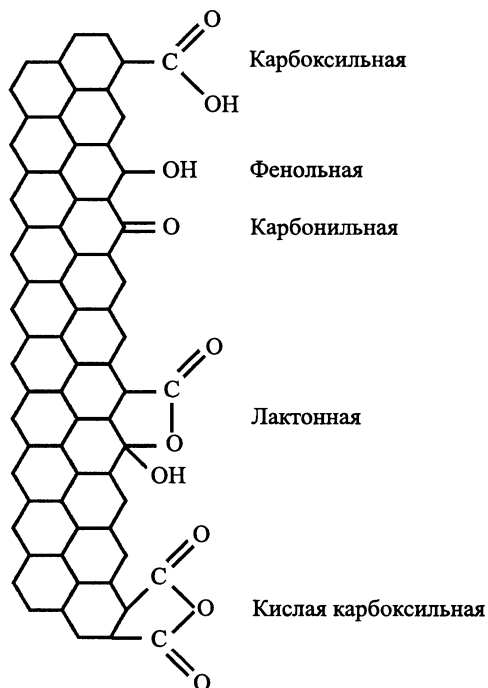
Процесс образования нитевидного углерода можно проводить достаточно долго. При этом удастся получить нити длиной в несколько микрометров. В процессе образования нити переплетаются в плотный клубок, приобретая форму исходного катализатора, но увеличенную по размеру в десятки раз. Удельная поверхность различных типов КВУ изменяется в диапазоне 100–300 м<sup>2</sup>/г, объем пор – в диапазоне 0,25–0,70 см<sup>3</sup>/г при среднем размере пор 10–15 нм. Исходный катализатор содержит 70–90 % Ni, остальное – оксид алюминия и алюмоникелевая шпинель, образующие фазу «связывающего». Роль этих фаз состоит в препятствовании спеканию дисперсных частиц металлического никеля в условиях реакции углеродообразования. Иногда никель модифицируют добавками металлической меди для получения более разнообразных морфологических форм углерода. В целом на 1 г катализатора удастся получить до 150–300 г углерода. Таким образом, новый углеродный материал содержит примесей не более 0,3–0,7 мас.%, по составу соответствующих составу исходного катализатора. По этому показателю КВУ превосходит лучшие образцы активных углей. В качестве исходных углеводородов можно использовать метан и другие дешевые газы, в том числе промышленные газовые углеводородные выбросы.

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

#### 5.2.8.4. Химия поверхности углеродных носителей

Химия поверхности углеродных носителей более разнообразна, чем оксидных. На рис. 26 приведены основные структурные группировки, которые

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



могут присутствовать в углеродных носителях [122]. Состав и содержание функциональных групп зависят от большого числа факторов, включающих в себя и состав исходного материала, условия его получения и условия активации. В целом общая концентрация поверхностных кислородных групп увеличивается при активации в окислительной среде и уменьшается при прокаливании в инертной среде.

### 5.2.9. Стекловолоконистые носители

В настоящее время большой интерес вызывают принципиально новые каталитические системы на основе стекловолоконистых носителей [125–127]. Такие системы имеют ряд превосходящих свойств над катализаторами традиционных каталитических форм (гранулами, кольцами или блоками) по технологии получения, условиям эксплуатации, степени использования. К числу таких свойств относятся:

*Снижение производственных издержек и капитальных затрат.*

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

*Увеличение каталитической активности.*

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

*Упрощение эксплуатации.*

Стеклотканые катализаторы позволяют осуществить высокоэффективный дизайн каталитического реактора, в частности, перейти от громоздких



схем насыпного гранулированного катализатора к кассетным легко и быстро устанавливаемым и демонтируемым без останова процесса каталитическим «картриджем».

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

- Каталитическая очистка газовых промышленных выхлопов от органических примесей, CO, оксидов азота.
- Гидрирование углеводов.
- Гидрирование нитроароматических углеводов, в частности, с целью утилизации взрывчатых веществ.
- Селективное гидрирование ацетиленовых примесей в синтез-газе на производствах олефинов и мономеров синтетического каучука.
- Гидрирование натуральных масел и жиров в производствах саломасов (маргариновая промышленность и производство технических твердых жиров).
- Конверсия природного газа.
- Производство серной кислоты.

- Очистка вод от нитрат-нитритных загрязнений.
- Каталитическое азотирование сталей и сплавов.

Получение стекловолнистых носителей состоит из следующих основных стадий:

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

Существуют разные методы изготовления стекловолни. Одной из наиболее эффективных и распространенных является технология изготовления волни из кварцевого стекла, полученного по методу химического осаждения на внутренней поверхности кварцевой трубки из газовой смеси тетрахлорида кремния  $\text{SiCl}_4$  и кислорода. При нагревании газовой смеси до высоких температур (вплоть до 1500 °C) в результате химической реакции осаждается чис-

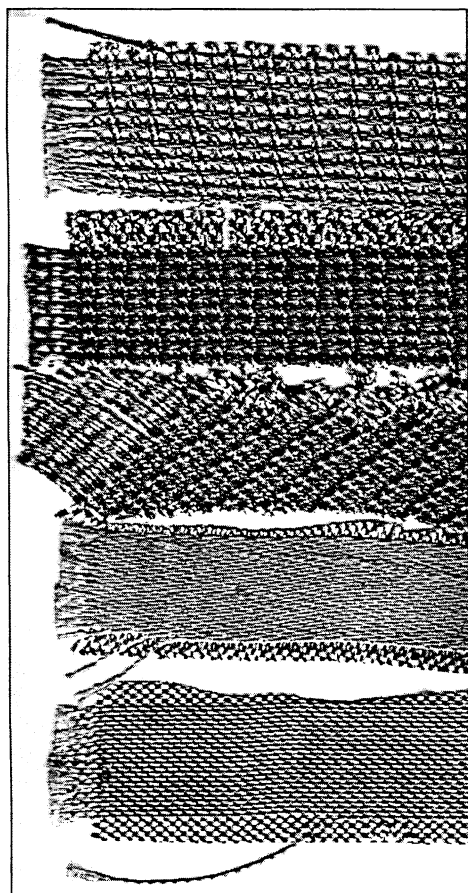
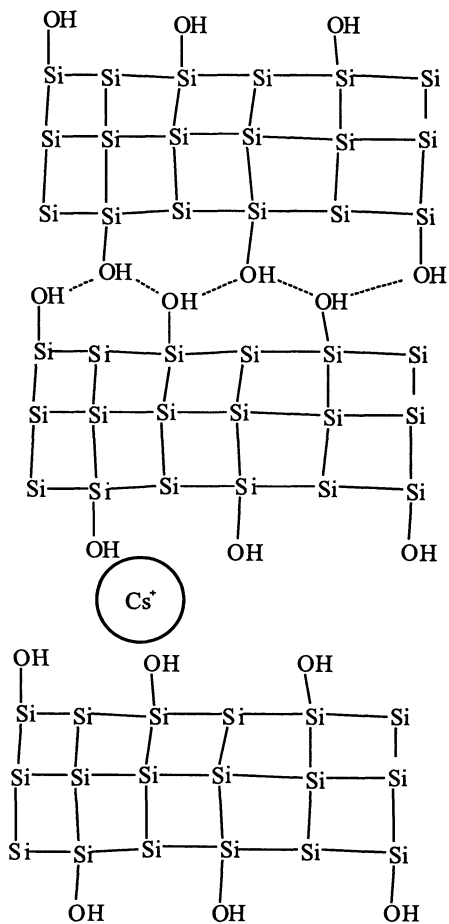


Рис. 27. Стеклотканые материалы различного плетения.

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

тый кварц  $\text{SiO}_2$ . В газовую смесь можно добавлять примеси других металлов, тем самым регулируя химический состав будущего стекловолокна. Такой метод изготовления позволяет обеспечить однородное распределение примесей в структуре оксида кремния. После завершения процесса осаждения полученную массу прогревают до размягчения и в специальных устройствах проводят вытяжку нитей, из которых затем плетут стеклоткань. Образцы таких тканей приведены на рис. 27.

Полученные стеклянные нити не обладают развитой поверхностью и высокой пористостью, что затрудняет их применение в катализе. Для увеличения удельной поверхности волокон из них выщелачивают некремнеземные компоненты, например, щелочные и щелочноземельные металлы. Выщелачивание натрий-силикатных тканей проводится разбавленным раствором  $\text{HNO}_3$  при различных температурах. При действии кислоты происходит растворение некремнеземных микрофаз с образованием микропор соответствующего размера. При выщелачивании в результате катионного обмена  $\text{Si}-\text{ONa} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Si}-\text{OH} + \text{Na}^+$  все катионы  $\text{Na}^+$  в структуре стекла заменяются протонами. Вследствие значительно меньшего размера протонов в местах нахождения остаются пустоты соизмеримого размера. Процесс начинается с внешней поверхности, и при сравнительно малом диаметре используемых волокон полное выщелачивание достигается легко и быстро. Фронт растворения перемещается к более глубоко расположенным катионам, и встречные диффузионные потоки катионов и протонов формируют каналы, соединяющие пустоты, распространяющиеся от поверхности к центру и разделенные стенками из не растворимого в кислоте кремнезема. На макроуровне каналы и кремнекислородные слои могут иметь сложную нерегулярную геометрическую форму: перекручиваться, прерываться, менять толщину вследствие сшивки соседних слоев. При высоких степенях выщелачивания образуется матрица, соответствующая по химическому составу  $\text{SiO}_2$ , но существенно отличающаяся от традиционных силикагелей по строению и



некоторым свойствам. Схематическое представление молекулярной структуры выщелоченных силикатных стекловолокон по данным  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$  ЯМР, ИКС, РФЭС и др. методов приведено на рис. 28. Слои из трех-четырех кремнекислородных тетраэдров перемежаются очень узкими межслоевыми полостями, в которых присутствует большое количество ОН-групп. Два соседних кремнекислородных слоя прочно связаны водородными связями. Прокаливание материала при температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к удалению воды и сшивке двух слоев в одно целое.

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

### 5.2.10. Керамометаллы (керметы)

Керамометаллы (керметы) – композиционные материалы, содержащие один или несколько металлов в комбинации с одной или несколькими керамическими фазами [128].

Свойства керметов являются промежуточными между свойствами:

пористых металлов, получаемых *методами порошковой металлургии* и обладающих высокой механической прочностью, пластичностью, теплопроводностью, электропроводностью;

высокодисперсной пористой оксидной керамики, имеющей высокую термическую и химическую стойкость, высокую твердость.

Наибольший интерес при приготовлении катализаторов представляют керметы на основе металлического алюминия и оксида алюминия –  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  [129]. Метод синтеза кермета  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  основан на гидротермальной обработке порошкообразной алюминиевой шихты, помещенной в ячейку специального формовочного устройства. Схема гидротермального синтеза приведена на рис. 29 [129].

При гидротермальной обработке шихты последовательно протекают следующие процессы:

химическое взаимодействие металлического алюминия с парами воды с образованием гидроксидной алюминиевой фазы псевдобъемитной структуры;

увеличение объема шихты в замкнутом пространстве;

возникновение эффекта самозапрессовки.

В результате получаемый кермет приобретает форму ячейки формовочного устройства и обладает высокой механической прочностью.

Синтезируемые методом ГТО и последующей термической обработки  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  керметы обладают рядом особых физико-химических свойств, получение которых невозможно ни одним из существующих коллоидно-химических методов формирования пористых тел. По текстурным свойствам данные керметы можно отнести к классу материалов, промежуточному между традиционной оксидной высокопористой керамикой и пеноматериалами. В

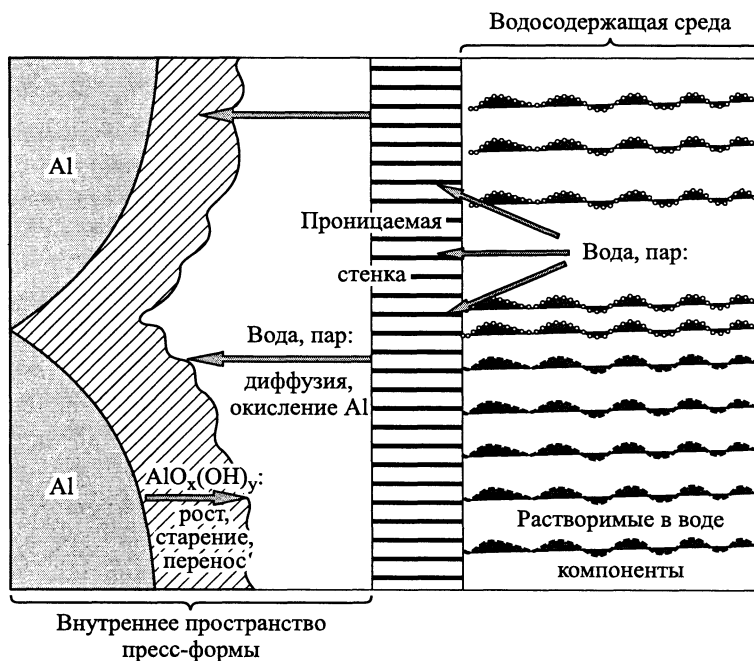


Рис. 29. Схема гидротермального синтеза при получении  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -кермета.

зависимости от дисперсности исходного порошка металлического алюминия, плотности засыпки и условий ГТО можно получить материал с различным распределением мезо- и макропор.

Существенно снизить стоимость получаемого кермета удалось в наших работах [130–132] при частичной замене в исходной шихте порошка металлического алюминия на продукт термохимической активации (ТХА) гиббсита, который в условиях синтеза легко регидратируется в гидроксидную фазу псевдобёмита.

Помимо снижения стоимости к числу преимуществ данного подхода следует отнести:

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

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

Данный материал оказался перспективным для использования его в качестве носителя для нанесенного хромоксидного катализатора дегидрирования низших парафинов в стационарном слое катализатора [131]. Ниже на рис. 31 представлены зависимости каталитических характеристик  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}$ -катализатора в реакции дегидрирования изобутана от содержания продукта

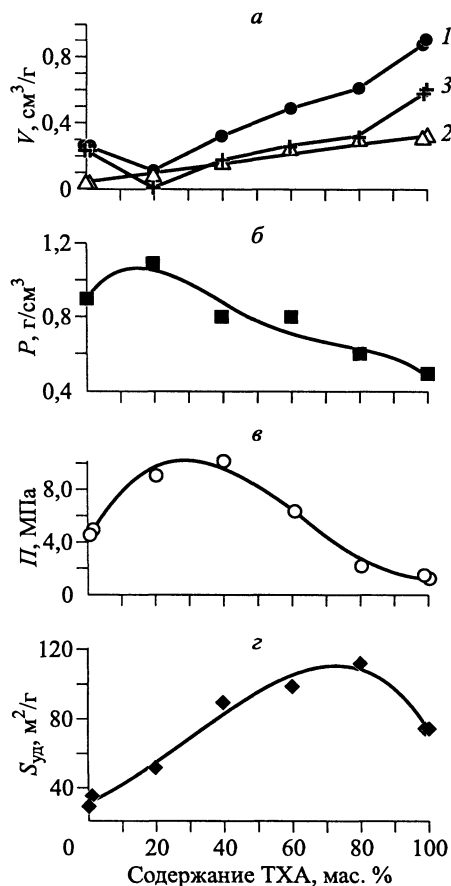


Рис. 30. Зависимости объема пор (а, 1 – общий объем, 2 – объем мезопор < 0,1 мкм, 3 – объем макропор), насыпного веса (б), прочности на раздавливание (в) и удельной поверхности (г)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -керметов от содержания продукта ТХА в исходной шихте [132].

ТХА в исходной шихте. Из рисунка видно, что симбатно с изменением величины удельной поверхности (см. рис. 30) меняется и каталитическая активность. Максимальная степень превращения изобутана и выход изобутилена достигаются при содержании 80 мас.% ТХА в шихте. Однако данный образец обладает наименьшей селективностью по маршруту дегидрирования изобутана в изобутилен. В целом оптимальными свойствами с точки зрения как текстурно-механических характеристик, а также селективности и активности катализатора обладают керметы при содержании ТХА 40–60 мас.%. При осуществлении процесса дегидрирования пропана на катализаторе на новом керамометаллическом носителе при пониженном парциальном давлении

удается достигнуть выходов пропилена на уровне 48–50 мол.% при очень высокой селективности 93–95 мол.% [132]. Эти результаты находятся на уровне лучших мировых аналогов.

Высокие показатели активности и, особенно, селективности обусловлены особыми текстурными характеристиками керамометаллического носителя. Высокая удельная поверхность способствует получению высокой дисперсности активного компонента. В то же время наличие ультрамакропор (поры размером более 1 мкм) в катализаторе обеспечивает

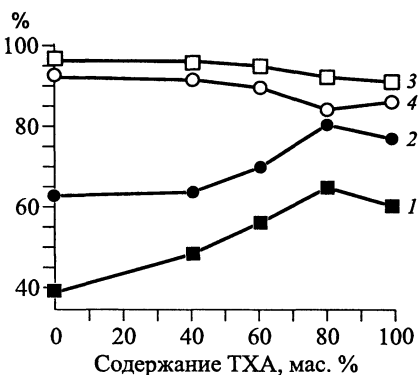


Рис. 31. Зависимость степени превращения изобутана (1, 2) и селективности по изобутилену (3, 4) при температурах дегидрирования 540 (1, 3) и 590 °С (2, 4) от содержания продукта ТХА в исходной шихте [132].

устранение внутридиффузионных торможений в процессе дегидрирования. Однако, несмотря на наличие транспортных пор, по механической прочности получаемый носитель и катализатор находятся на уровне лучших мировых стандартов.

### 5.2.11. Носители на основе солей. Хлорид магния

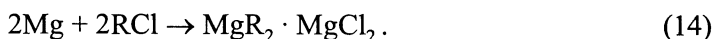
Соли различных металлов находят очень узкое применение в качестве носителей из-за их низкой механической прочности и малой удельной поверхности. Исключение составляют фторид и хлорид магния –  $\text{MgF}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ . Фторид магния используется в качестве носителя для хром-, цинк-, железосодержащих катализаторов процессов фторирования различных органических соединений. Однако особенность этого носителя в том, что его достаточно редко готовят заранее, а он формируется при обработке жидким или при повышенной температуре газообразным фтористым водородом пасты, состоящей из смешанных солей магния и активных компонентов катализатора [133].

Иначе обстоит дело с хлоридом магния, который является одним из эффективных носителей для получения  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ -катализатора полимеризации этилена или пропилена. Хорошо известно, что на воздухе хлорид магния интенсивно взаимодействует с парами воды и образует грубодисперсные кристаллические кристаллогидраты. В то же время для получения эффективного катализатора необходимо использовать безводный высокодисперсный хлорид магния с наличием определенных хлоридных вакансий для закрепления  $\text{TiCl}_4$  [64]. В этой связи синтез носителя проводят из органических сред, а термическую обработку и хранение носителя проводят в условиях, исключающих контакт с парами воды.

В научной литературе описано множество различных методик. Остановимся на двух, наиболее распространенных [64, 134].

Достаточно простой способ получения безводного  $\text{MgCl}_2$  заключается в разложении несольватированных алкилмагнийгалогенидов галоидным алкилом.

Несольватированные алкилмагнийгалогениды получают взаимодействием металлического магния с галоидным алкилом в углеводородном растворителе (гриньяровский синтез):



Образование  $\text{MgCl}_2$  происходит при взаимодействии алкилмагнийгалогенидов с хлорсодержащим соединением:



Безводный  $\text{MgCl}_2$ , получаемый по этому методу, содержит в качестве побочного продукта примерно 5 – 15 мас.% трудноудаляемого полимерного органического остатка. Важной особенностью этого носителя является разупорядоченная, близкая к рентгеноаморфной, кристаллическая структура. Было

показано, что для синтеза безводного  $\text{MgCl}_2$  наиболее пригодным является *n*-бутилхлорид. Поверхность хлорида магния, полученного с использованием *n*-бутилхлорида и органических хлоридов  $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$ , составляет 40–60 м<sup>2</sup>/г. При промывке носителя горячим гексаном удельная поверхность увеличивается (с 50 до 98 м<sup>2</sup>/г).

В качестве исходного компонента для получения  $\text{MgCl}_2$  могут быть использованы также растворы несольватированных магнийалюминийалкильных комплексов общей формулы  $\text{MgBu}_2 \cdot n\text{AlR}_3$ , получаемых взаимодействием несольватированного бутилмагнийхлорида с раствором алюминийорганического соединения.

Синтез носителя проводят в три стадии. На первой стадии получают несольватированный магнийхлорид по реакции (14). На второй стадии бутилмагнийхлорид обрабатывают раствором алюминийорганического соединения. При этом образуются раствор магнийалкильного комплекса (МАК) и осадок  $\text{MgCl}_2$ :



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



В результате получают носитель, состоящий из безводного высокодисперсного  $\text{MgCl}_2$  с примесью соединений Al и Si.  $\text{MgCl}_2$ -носитель, полученный по этому методу, обладает значительной удельной поверхностью (200–300 м<sup>2</sup>/г). Недостатками такого носителя являются широкое распределение частиц по размерам и низкий насыпной вес, что весьма существенно для процесса полимеризации.

## Часть 2

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

---

## 6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ ОСАЖДЕНИЯ

При синтезе катализаторов и носителей корпускулярной природы основной задачей является получение дисперсных первичных частиц. В разделе 3.1 было показано, что существуют два общих метода получения свободнодисперсных систем – конденсация и диспергирование.

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

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

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

Получение дисперсных веществ методом конденсации может осуществляться из газовой и жидкой фаз. Из газовой фазы синтезируют порошки  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  путем парофазного гидролиза или окисления соответствующих тетрахлоридов, получают сажу при пиролизе углеводородов, готовят металлические порошки при разложении летучих карбониллов  $\text{M}_x(\text{CO})_4$  и т. п. Из жидкой фазы дисперсные материалы получают **методом осаждения**. В этой связи *метод осаждения из растворов следует рассматривать как частный случай конденсационных методов получения дисперсных материалов в виде порошков и суспензий.*

Осаждение из раствора является одним из распространенных методов получения катализаторов, так как на стадиях осаждения удается достаточно надежно регулировать химический и фазовый состав, дисперсность и морфологию промежуточных продуктов, из которых при последующих соответствующих термообработках получают готовые каталитические системы. Однако метод осаждения в промышленности используется не только для пригото-



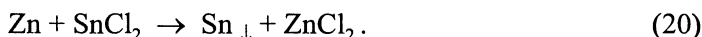
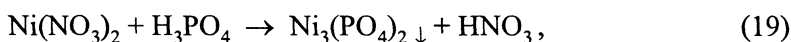
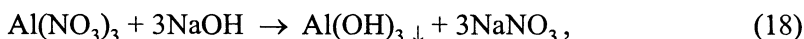
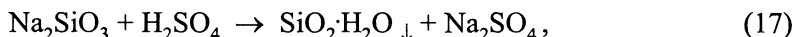
ния катализаторов. С его помощью получают пигменты, соли, порошки металлов и т. п.

В принципе осаждение из растворов может быть осуществлено двумя способами:

с помощью упаривания раствора;

за счет понижения растворимости растворенного компонента.

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



Все приведенные выше реакции в той или иной степени используются при приготовлении различных катализаторов. Однако наибольшее распространение нашли реакции получения осадков гидроксидов и в меньшей степени солей. В качестве примера осаждения солей следует отметить получение кальцийникельфосфатного катализатора (КНФ) для процесса дегидрирования  $\text{C}_4$ – $\text{C}_5$ -олефинов, фосформолибденового катализатора парциального окисления углеводородов, сложных цирконийфосфатных катализаторов дегидратации спиртов, парциального и глубокого окисления углеводородов.

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

## 6.1. Технологические аспекты метода осаждения

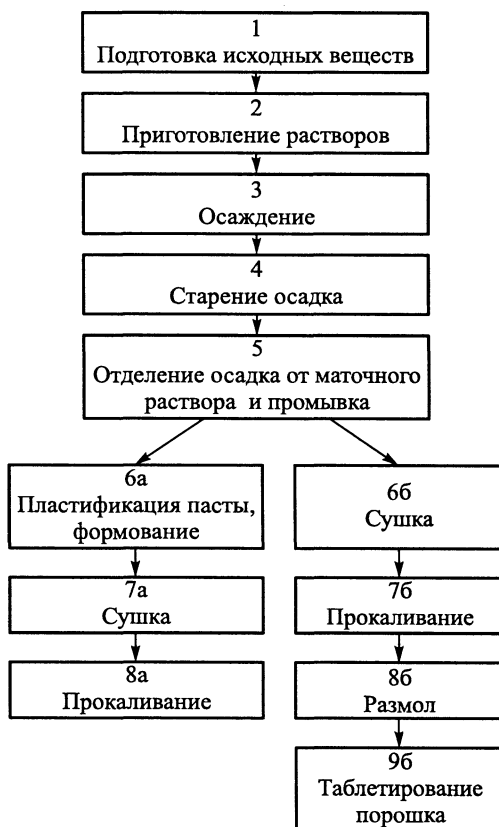
### 6.1.1. Основные стадии метода

На рис. 32 схематично представлены основные технологические операции и стадии получения катализаторов с использованием метода осаждения [11, 136]. Для данного метода характерны стадии 2–5, в значительной степени определяющие свойства готового продукта, остальные являются более или менее общими и для других методов приготовления. Хотя на схеме стадии осаждения и старения разделены между собой, на практике очень часто их проводят в одном и том же аппарате. Различия в маршрутах с индексами «а»

Рис. 32. Схема получения катализаторов методом осаждения.

и «б» обусловлены способностью осадков к формованию. По маршруту «а» формуют пластичные пасты. Плохо формуемые, хорошо окристаллизованные осадки, как правило, гранулируют методом таблетирования порошков. Для этой цели катализаторы после стадии прокаливания измельчают до тонкодисперсного состояния.

По приведенной на рис. 32 технологической схеме можно получать как оксидные, так и металлические катализаторы. В последнем случае после стадии прокаливания следует стадия высокотемпературного восстановления.



### 6.1.2. Основные параметры и факторы осаждения

Свойства получаемых осадков (фазовый состав, дисперсность, морфология частиц, пористость) зависят от целого ряда технологических параметров осаждения и старения. В табл. 4 приведены основные параметры, которые можно регулировать в процессе осаждения, и основные характеристики осадков, на которые главным образом влияют эти параметры [137].

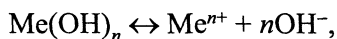
В принципе, регулируя параметры осаждения, можно достаточно надежно управлять свойствами получаемых осадков. Вопрос заключается только в том, какой именно параметр или их совокупность и в каком направлении необходимо менять, чтобы получить конкретную каталитическую систему с заданными свойствами. До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

Таблица 4. Зависимость свойств осадков от основных параметров осаждения

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

залось недостаточно продуктивным и предсказательным, поскольку осадки в значительной степени различаются не только по своему химическому и фазовому составу, но по растворимости и по способности к кристаллизации под маточным раствором. Например, pH осаждения напрямую контролирует степень пересыщения раствора и определяет граничные условия начала и окончания осаждения. По этой причине данный параметр можно считать одним из критических факторов процесса осаждения.

Величину pH, соответствующую началу осаждения гидроксида, можно рассчитать исходя из значений их произведений растворимости [138]. Равновесие между гидроксидом и находящимися в растворе ионами, его образующими, можно записать в виде



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

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

или в приближении идеального раствора

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

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

Для выпадения гидроксида в осадок необходимо выполнение неравенства

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

или

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

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

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

Нетрудно заметить, что pH начала осаждения определяется произведением растворимости соответствующего гидроксида и концентрацией осаждаемой соли. Значения произведений растворимости и значения pH осаждения некоторых гидроксидов металлов приведены в табл. 5. Следует отметить, что полученные расчетные значения pH могут несколько отличаться от экспери-

Таблица 5. Произведения растворимости (18–25 °С) и значения pH осаждения различных гидроксидов металлов [138]

Гидроксид	$K_L$	Значения pH				
		начала осаждения (расчет / эксперимент)		практически полного осаждения (остаточная концентрация меньше $10^{-5}$ М)	начала растворения (осаждение перестает быть полным)	полного растворения выпавшего осадка
		1М	0,01М			
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	11,4	12,4	—	—	—
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$ — свежий осадок	9,4	10,4	12,4	—	—
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	7,8	8,6	10,4	14	—
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	5,57/5,4	6,57/6,4	8,0	10,5	12-13
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	7,1/7,2	8,1/8,2	9,7	13,7	—
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$ — свежий осадок $6,3 \cdot 10^{-18}$ — после старения	6,65/6,7	7,65/7,7	9,5	13,2	—
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	4,17/4,2	5,17/6,2	7,1	14	—
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	0,9/0,9	1,9/2,1	4,7	10	13,5
$\text{In}(\text{OH})_3$	$1,2 \cdot 10^{-33}$	3,0/2,99	3,67/3,6	4,6	11	—
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	3,93/4,0	4,6/4,7	6,8	9,4	12-13
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$5,1 \cdot 10^{-33}$	3,23/3,3	3,9/4,0	5,2	7,8*	10,8*
$\text{FeOOH}$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	1,6/1,5	2,27/2,3	4,1	14	—
$\text{TiO}(\text{OH})_2$	$6,3 \cdot 10^{-52}$	1,2/0	1,7/0,5	2,0	—	—
$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{-57}$	0	0,5	1	13	14
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$7,9 \cdot 10^{-55}$	0,5/1,7	1/2,7	4,2	—	—

Примечание. Прочерк — в [138] нет данных. \* — справочные значения pH начала и полного растворения осадка гидроксида алюминия не совпадают с данными современных экспериментальных исследований.

ментальных величин, так как данные по произведениям растворимости в различных справочниках для некоторых гидроксидов существенно различаются. Кроме того, экспериментальные значения рН зависят также от природы аниона осаждаемой соли. Это связано со склонностью ряда катионов металлов образовывать в процессе осаждения основные соли. В наибольшей степени тенденция образования основных солей присуща для ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ .

Однако одного знания рН начала осаждения недостаточно для того, чтобы заранее предсказать, не проведя специальных экспериментов, как изменение величины рН в пределах существования осадка гидроксида повлияет на скорость его кристаллизации, фазовый состав, дисперсность, морфологию и другие текстурные характеристики осадка.

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

### **6.1.3. Способы осаждения**

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

#### **6.1.3.1. Осаждение из гомогенной среды**

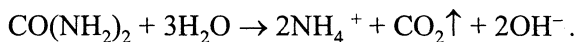
При осаждении из гомогенной среды осадитель не добавляется в систему. Метод основан на постепенном выделении осадителя при разложении вещества, находящегося непосредственно в растворе, содержащем осаждаемый компонент.

Способ используется в том случае, когда необходимо:

- получить кристаллы совершенной формы [11];
- провести осаждение в порах носителя, так называемый метод deposition-precipitation, или нанесение-осаждение [139, 140];
- совместить или провести стадию осаждения (гелеобразования) позже стадии формирования сферических гранул [50].

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

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



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

Гомогенное осаждение используется в описанном в разделе 5.2.2 методе УОР получения сферического оксида (гидроксида) алюминия [141]. В этом методе процесс жидкостного формования путем прокапывания водного коллоидного раствора золя гидроксида алюминия в горячее масло совмещается со стадией гелеобразования. В качестве гелирующего агента используется уротропин, который добавляют в коллоидный раствор золя гидроксида алюминия. При нагревании уротропин разлагается с образованием формальдегида и аммиака. Данный способ используется в промышленности при получении сферического алюмооксидного носителя для биметаллических Pt–Sn-риформинга и дегидрирования.

#### 6.1.3.2. Осаждение в периодическом и непрерывном режимах

Эти методы широко используются при приготовлении катализаторов и носителей как в лабораторных условиях, так и в промышленности. В рамках этих методов процесс можно проводить как при переменном, так и при постоянном pH суспензии [11, 136].

Осаждение в периодическом режиме при переменном pH производится при постепенном добавлении одного компонента в раствор другого (рис. 33, а). В течение процесса происходит изменение всех основных параметров системы: увеличивается или уменьшается pH в зависимости от последовательности сливания реагентов, меняется соотношение компонентов, увеличивается концентрация осадка в маточном растворе, меняется время пребывания (старения) осадка под маточным раствором. В том случае, если состав осадка и степень его дисперсности существенно зависят от pH осаждения и времени старения, то получаемый по этом способу *продукт является смесью осадков различного состава и дисперсности*. Преимуществом данного метода является его простота и возможность достигнуть количественного осаждения, если взять вещества в соответствии со стехиометрией химической реакции.

Осаждение при *постоянном pH* осуществляется путем одновременного сливания реагентов в реактор при интенсивном перемешивании. Его можно проводить в периодическом и непрерывном режиме (рис. 33, б, в). В первом варианте постоянно только значение pH, а концентрация осадка и время его старения изменяется. Данный способ применим для осадков, состав которых *не существенно меняется за время осаждения*. Во втором варианте все параметры системы и, следовательно, состав осадка сохраняются постоянными и в течение всего времени осаждения.

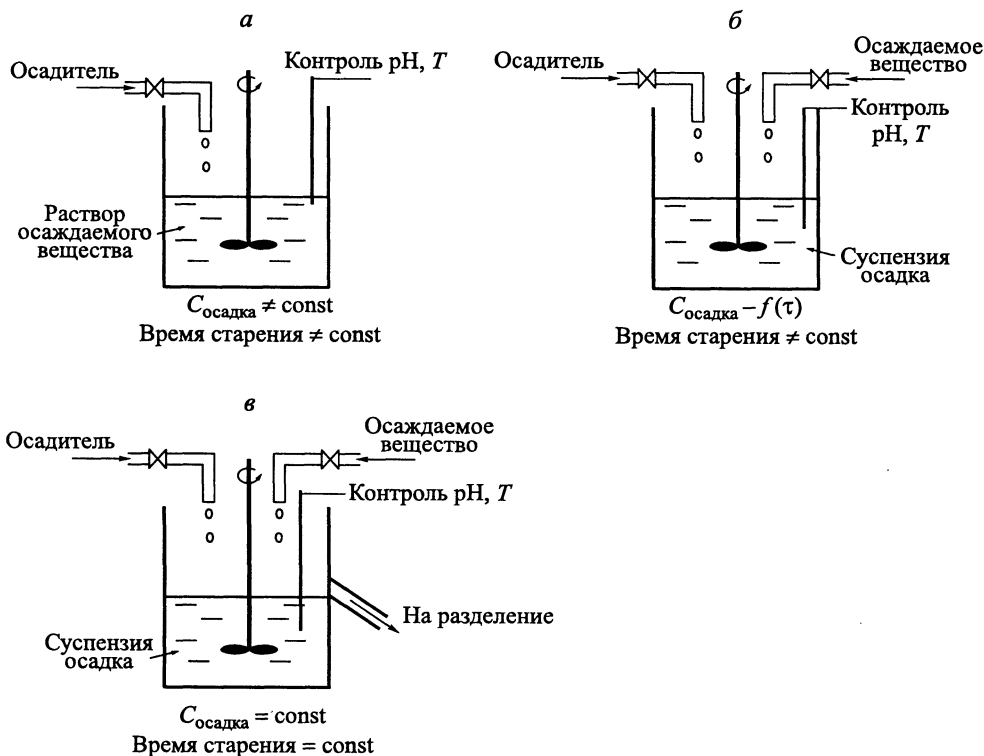


Рис. 33. Схематическое изображение способов осаждения в периодическом (а, б) и непрерывном (в) режимах при переменном (а) и постоянном (б, в) pH.

При осаждении в периодическом режиме технологически очень трудно достичь постоянства pH в первые минуты осаждения. Только после накопления определенного количества суспензии она начинает выполнять роль своеобразного буфера. Если чувствительность характеристик осадка к pH очень велика, то применяют специальные буферные растворы. Причем выбор буфера достаточно сложен, так как компоненты буфера не должны адсорбироваться на будущем катализаторе и отравлять его активные центры. При осаждении в непрерывном режиме легко удастся решить и эту проблему. Первые порции суспензии до достижения постоянства pH не используются для приготовления катализатора. Время пребывания осадка под маточным раствором в этом способе постоянно. Оно определяется склонностью осадка к старению и регулируется скоростями слива реагентов и отвода суспензии. В литературе можно найти немало примеров, показывающих, как переход от периодического осаждения к непрерывному позволяет существенно повысить качество и воспроизводимость получаемых катализаторов [11, 136, 142].

## 6.2. Механизмы формирования гидроксидов

### 6.2.1. Стадийная схема формирования гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении

Более двадцати лет назад на основании обобщения накопленного экспериментального материала В.А. Дзисько с соавторами предложила стадийную схему формирования гидроксидов [47]. Из приведенной на рис. 34 схемы видно, что независимо от природы получаемых гидроксидов первые стадии их образования являются общими. При увеличении рН среды путем добавления к раствору соли щелочного осадителя (или уменьшении рН при добавлении кислоты к алюминатам или силикатам щелочных металлов) первой стадией процесса является **гидролиз**. Гидролиз всегда протекает во времени. Продукты гидролиза могут подвергаться **полимеризации и конденсации** с образованием относительно устойчивых частиц золя, которые можно рассматривать как первичные элементы (частицы) осадка. Отличия состоят в наличии или отсутствии стадии полимеризации при формировании некоторых гидроксидов. Экспериментально установлено, что эта стадия присуща для гидроксидов со степенью окисления катионов  $n > 2+$  ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ) [9]. Для гидроксидов с  $n < 2+$  типично образование моно- и биядерных комплексов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{2+}$ ). Исключение из этого правила наблюдается для растворов  $\text{Cu}^{2+}$ : в зависимости от рН раствора в них могут образовываться как моноядерные, так и полиядерные комплексы [53].

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

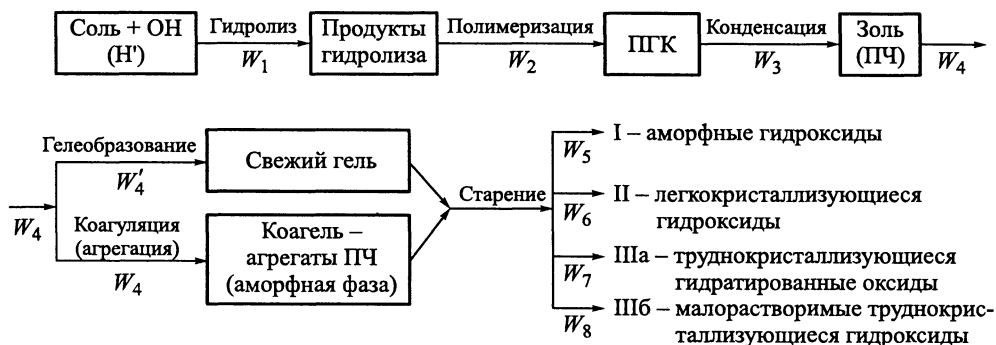


Рис. 34. Стадийный механизм формирования гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении.



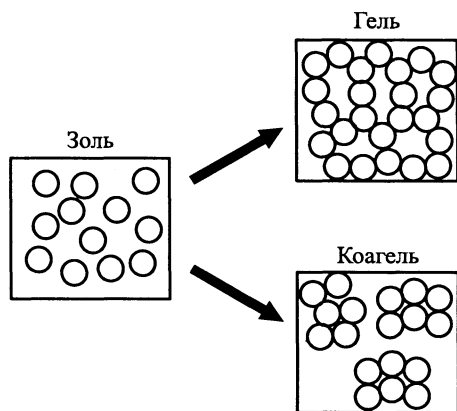


Рис. 35. Схематическое изображение образования геля и коагеля из золя.

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

Образовавшиеся частицы золя гидроксида со временем теряют агрегатив-

ную устойчивость и коагулируют. В зависимости от условий может происходить гелеобразование или образование коагеля [55]. Схема образования геля и коагеля приведена на рис. 35. Направление процесса в сторону образования геля или коагеля определяется различиями в скоростях гидролиза ( $V_r$ ) и коагуляции ( $V_{\text{коаг}}$ ).

При  $V_r \gg V_{\text{коаг}}$  – последовательно протекают стадии гидролиза, образования золя и гелеобразования. Необходимым условием для формирования геля является использование в качестве осадителя сильного *гидролизующего реагента, но слабого коагулятора*. Образование геля представляет собой связывание отдельных частиц в разветвленные цепочки, которые целиком заполняют объем золя. Поэтому не наблюдается повышение концентрации твердых частиц в любой выбранной макроскопической области в среде системы. Вместо этого вся среда становится вязкой, а затем затвердевает в состоящую из связанных частиц сетку. Сетка из связанных частиц, благодаря своему капиллярному строению, может удерживать жидкость. Очень часто связи между частицами в геле имеют химический характер, и они не разрушаются при введении в осадок пептизаторов.

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

### 6.2.2. Классификация осадков по способности к кристаллизации при старении

При получении осадков сливанием растворов осаждаемого вещества и осадителя имеются ярко выраженные неравновесные условия их формиро-

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

По способности к кристаллизации гидроксиды можно разбить на три группы [67].

**Аморфные гидроксиды.** Единственным представителем этой группы является практически не кристаллизующийся силикагель –  $\text{SiO}_2$ .

**Быстро кристаллизующиеся гидроксиды.** Гидроксиды  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Sn(II)}$ , входящие во вторую группу, кристаллизуются настолько быстро, что аморфную фазу удастся наблюдать лишь в особых условиях.

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

а) малорастворимые труднокристаллизующиеся гидроксиды  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ;

б) труднокристаллизующиеся гидратированные оксиды  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Sb(V)}$  [143].

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

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

Гидроксиды третьей группы, кроме того, принадлежат к числу так называемых труднорастворимых соединений. Произведения растворимости большинства гидроксидов этой группы  $< 10^{-30}$ . В этой связи процессы крис-

таллизации таких осадков в наименьшей степени должны сопровождаться их растворением.

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

### **6.2.3. Основы классической теории конденсации (кристаллизации)**

При анализе стадийной схемы формирования гидроксидов мы должны ответить на один важный для приготовления катализаторов вопрос: какая (или какие) из приведенных на рис. 34 стадий является *ключевой* в формировании осадков с заданными фазовым составом и дисперсностью?

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

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

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

Образование новой фазы (независимо от степени ее окристаллизованности) всегда сопровождается протеканием двух реакций [67]:

1. Образование зародыша\* новой фазы;
2. Рост зародыша.

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

$$I = K_1 \exp \left( - \frac{a \sigma M^2 N}{3 \rho^2 (RT)^3 \ln^2 (C / C_0)} \right), \quad (21)$$

скорость их роста

$$\lambda = K_2 \exp \left( - \frac{b \chi^2 M^2 N}{\rho \delta^2 (RT)^2 \ln (C / C_0)} \right), \quad (22)$$

а радиус стабильного зародыша

$$r^* = \frac{2 \sigma M}{\rho RT \ln (C / C_0)}, \quad (23)$$

где  $K$  и  $a$  – постоянные;  $b$  – коэффициент, учитывающий форму зародыша;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе раздела зародыш–раствор;  $\chi$  – периферийная энергия двумерного зародыша;  $M$  – масса, г/моль;  $N$  – число Авогадро;  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $T$  – абсолютная температура, К;  $R$  – газовая постоянная;  $\delta$  – толщина двумерного зародыша;  $C$  и  $C_0$  – текущая и равновесная концентрации вещества в растворе соответственно.

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

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

Рассмотрим два крайних случая.

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

---

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

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

$$2. W_2 \gg W_1.$$

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

Таким образом, сделав предположение, что размер первичных частиц ксерогеля равен или пропорционален величине стабильных зародышей, можно было бы ожидать, что размер первичных частиц гидроксида должен существенно зависеть от химической природы гидроксида. Однако более двадцати лет назад В.А. Дзисько обнаружила интересную экспериментальную закономерность. За небольшим исключением минимальный диаметр образующихся при осаждении частиц гидроксидов находится в пределах 3–5 нм (рис. 36) [144]. При этом свойства исследованных гидроксидов могут изменяться в широких пределах: молекулярный вес в 10 раз, плотность в 3 раза, растворимость на 4 порядка и произведение растворимости на 40 порядков; максимальные значения величины поверхности также изменяются в больших пределах. Отсюда было сформулировано эмпирическое правило, согласно которому в большинстве случаев **максимальная величина поверхности** нестаревшего ксерогеля ( $S^0$ ), равная суммарной поверхности первичных частиц, однозначно определяется плотностью гидроксида и может быть выражена следующей приближенной формулой:

$$S^0 = A \cdot 10^3 / \rho, \quad (24)$$

где  $\rho$  – плотность г/см<sup>3</sup>;  $A$  – постоянная, равная  $1,5 \pm 0,4$ .

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

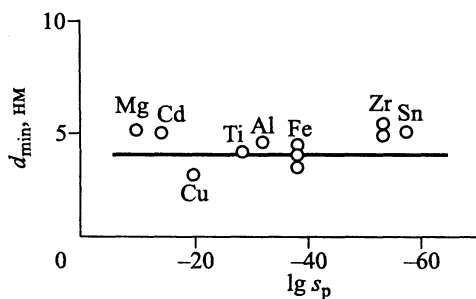


Рис. 36. Зависимость размера первичных частиц при осаждении гидроксидов от растворимости.

Далее, в разделе 6.2.4 будет показано, что если процесс осаждения проводится в условиях с низкой скоростью коагуляции по сравнению со скоростью гидролиза, по так называемому золь–гель-методу, то удастся регулировать размер первичных частиц на стадии конденсации в более широком масштабе, чем при традиционном методе осаждения из водных растворов неорганических солей.

Итак, мы рассмотрели первую стадию осаждения – стадию образования зародышей первичных частиц и их роста. Теперь рассмотрим, как в рамках классической теории рассматриваются процессы укрупнения первичных частиц при старении (кристаллизации) осадков гидроксидов под маточным раствором [145].

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

$$Z = G + \sigma A, \quad (25)$$

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

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

$$\mu_z = \mu + \sigma dA/dn, \quad (26)$$

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

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

$$\mu_z = \mu + \omega \sigma v / r, \quad (27)$$

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

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

$$\mu = \mu_0 + K T \ln a, \quad (28)$$

то получаем

$$\mu_z = \mu + \omega \sigma v / r = \mu_0 + K T \ln a, \quad (29)$$

где  $K$  – постоянная Больцмана,  $a$  – активность вещества.

В случае бесконечно больших кристаллов  $\mu + \omega \sigma v / r = 0$  уравнение (29) принимает вид

$$\mu_z = \mu = \mu_0 + K T \ln a^0, \quad (30)$$

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

Подставляя (30) в (29), получаем уравнение Гиббса–Томпсона–Оствальда, устанавливающее зависимость растворимости от размеров кристаллов

$$\ln a/a^0 = 2\sigma V\omega/(rKT). \quad (31)$$

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

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

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

В процессе старения (созревания) могут иметь место следующие явления [145]:

- 1) перекристаллизация первичных частиц, например игольчатых кристаллов, дендритов, пластинок, приводящая к более компактным формам;
- 2) рост больших кристаллов за счет растворения малых кристаллов (созревание по Оствальду);
- 3) зарастание мест контакта первичных частиц в агрегатах за счет повышенной растворимости в местах с отрицательной кривизной поверхности;
- 4) переход неустойчивых модификаций твердого вещества в устойчивые, за счет перерастворения в жидкости и нового осаждения.

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

#### **6.2.4. Физико-химические аспекты золь–гель-метода**

Более широкие возможности регулирования размера первичных частиц открываются в рамках получения осадков по золь–гель-схеме. В последние

годы интерес к золь–гель-технологии необычайно возрос. Это связано с тем, что в рамках данной технологии установлена возможность взаимосвязанного контролирования состава и микроструктуры пористого тела на молекулярном уровне со способностью формовать материал в порошки, волокна, тонкие пленки, гранулы различного размера и формы, и в массивные монолиты. Все разновидности получаемых по этой технологии материалов приведена на рис. 37. Помимо приготовления пористых каталитических материалов, получаемых в виде ксерогелей, золь–гель-метод также используется для получения аэрогелей, которые являются уникальным классом высокопористых материалов [146, 147]. Аэрогели представляют собой прозрачные монолиты с пористостью до 99,8 %. Эти материалы вызывают значительный интерес в силу своих особых термических, акустических и оптических свойств.

В качестве исходных веществ для золь–гель-метода применяют неорганические соединения: силикат натрия,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$  и др.; или алкоксиды Si, Al, Ti др.: тетраметоксисилан (TMOS), тетраэтоксисилан (TEOS), тетраизопропоксититан, изопропилат циркония и др. Наиболее широкий набор пористых материалов различного химического состава получают по золь–гель-способу с использованием алкоксидов [148]. К их числу относятся:

индивидуальные оксиды:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ;

бинарные и многокомпонентные оксиды:  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ ;

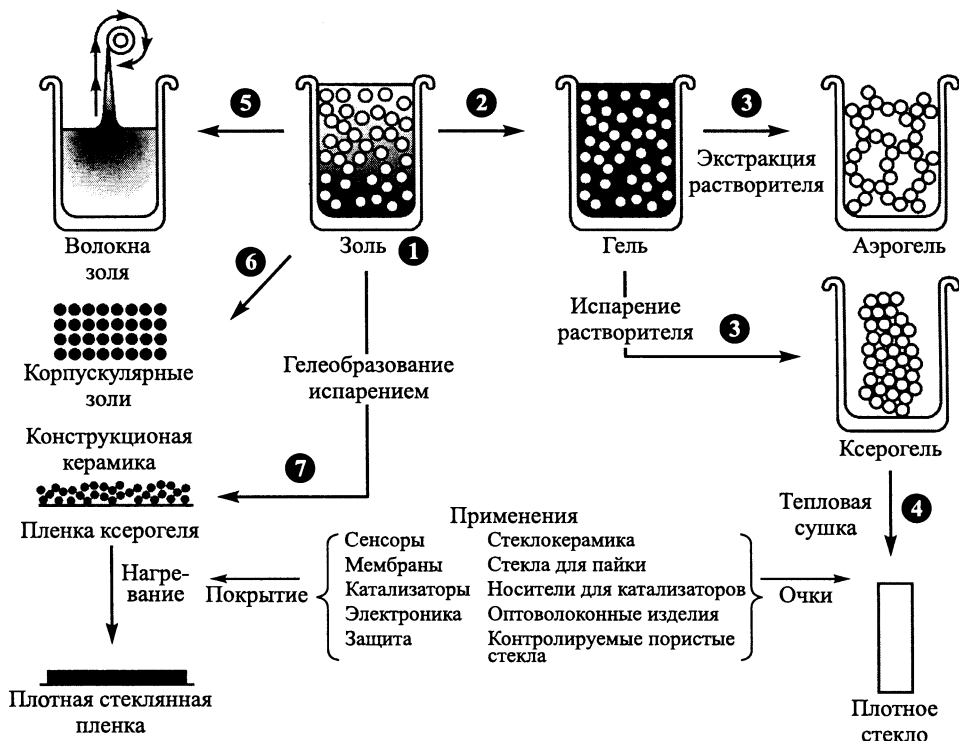


Рис. 37. Схемы получения и области применения продуктов золь–гель-технологии.



нанесенные металлические катализаторы [149]: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub>, Pd/SiO<sub>2</sub>, Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Можно выделить ряд преимуществ получения алкогеля по золь-гель-технологии из алкоксидов по сравнению с неорганическими предшественниками [83–149]. Этот метод обеспечивает:

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

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

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

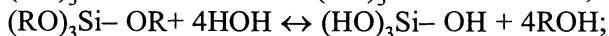
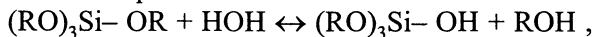
На примере получения силикагеля рассмотрим первые четыре стадии этой схемы, управление которыми позволяет получать продукты с заданными текстурными характеристиками. Стадии старение и сушка геля будут рассмотрены позже в соответствующих разделах.

#### 1. Гидролиз

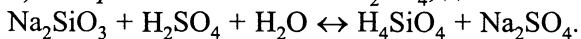
Выбор гидролизующего агента зависит от природы исходных веществ:

а) H<sub>2</sub>O для SiCl<sub>4</sub> и Si(OR)<sub>4</sub>.

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



б) *минеральная кислота* – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, для силиката натрия:

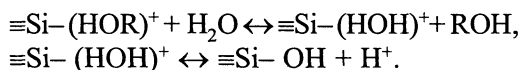


Скорость гидролиза зависит от нескольких параметров, важнейшим из которых является pH. Зависимость скорости гидролиза ТЕОС от pH приведена на рис. 38 [83].

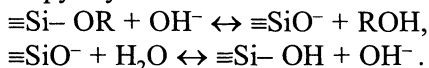
Наибольшая скорость гидролиза при низких и высоких pH, минимальная – при pH = 7. В кислых условиях происходит протонирование алкоксидной группы, в результате чего образуется легко уходящая группировка – ROH:



Рис. 38. Соотношение между скоростями гидролиза и поликонденсации ТЕОС в зависимости от рН.



В щелочных условиях в растворе существует сильный нуклеофил –  $\text{OH}^-$ , который может атаковать алкоксисилановую группу:



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

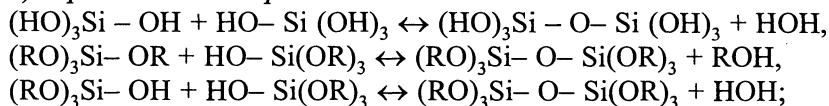
При проведении реакции гидролиза в кислой среде ТМОС и ТЕОС гидролизуются со скоростью, достаточной для того, чтобы не лимитировать зародышеобразование в системе. Если же гидролиз проводят в щелочных условиях, то ТМОС гидролизуеться очень медленно, а ТЕОС практически не гидролизуеться. В этом случае концентрация монокремниевой кислоты в растворе очень низка, что приводит к преимущественному росту уже имеющихся зародышей, а не образованию новых.

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

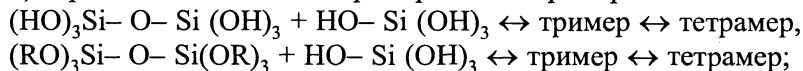
## 2. Поликонденсация

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

а) образование димеров –



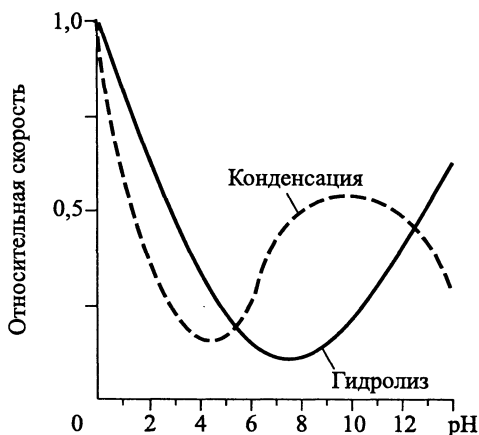
б) образование линейных тримеров и тетрамеров –



в) замыкание тетрамеров в кольцо;

г) присоединение мономеров к ВМС до образования ПЧ золя.

Процесс конденсации является конкурентным гидролизу и тоже зависит от рН. Описание реакции конденсации значительно сложнее. Из рис. 38 видно, что ее ускорение может осуществляться как в кислых, так и в щелочных условиях. Реакции гидролиза и поликонденсации обычно протекают в системе



практически одновременно, и конечное состояние системы определяется соотношением между их скоростями.

Рассмотрим пути протекания реакций гидролиза и поликонденсации до начала формирования геля [83].

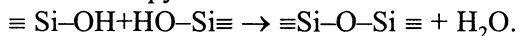
В *кислых* растворах скорость гидролиза превышает скорость поликонденсации. Гидролиз протекает быстро, в системе образуется большое количество монокремниевой кислоты, вследствие чего интенсивно протекает процесс зародышеобразования. Поликонденсация проходит медленнее, что приводит к формированию большого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

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

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

### 3. Гелеобразование

Основная стадия в процессе образования геля – столкновение двух частиц золя, обладающих достаточно низким зарядом на поверхности. По механизму Айлера [55] процесс превращения золя в однородный гель происходит через образование силоксановых связей по реакции конденсации между поверхностными группами золя:



Образование таких связей приводит к необратимому удержанию частиц вместе. Скорость гелеобразования зависит от pH, концентрации и размеров частиц золя  $\text{SiO}_2$ , температуры, содержания электролитов и органических жидкостей. Зависимость времени гелеобразования от величины pH схематически показана на рис. 10 [55]. Можно выделить несколько областей, существенно различающихся по скорости гелеобразования.

1.  $0,5 < \text{pH} < 4$  – метастабильная область ( $\text{pH} \approx 2$  – pH изоэлектрической точки чистого  $\text{SiO}_2$ ).

2.  $4 < \text{pH} < 7,5$  – область быстрого агрегирования частиц. Рост скорости гелеобразования с ростом pH свидетельствует о каталитическом влиянии гидроксил-ионов на образование силоксановой связи.

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

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

На рис. 38 приведены также кривые, отражающие поведение силиказоля в присутствии электролитов, таких как NaCl или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Такая ситуация типична для получения силикагеля из водных растворов силиката натрия. В этом случае отталкивание заряженных частиц уменьшается, и начинают происходить процессы агрегации частиц и образование гидрогеля. Органические

жидкости до некоторой степени оказывают такое же дестабилизирующее влияние на золи, стабилизированные щелочью, как и добавление электролита.

Суммируя протекающие в системе процессы гидролиза, поликонденсации и гелеобразования, можно выделить несколько возможных вариантов получения ксерогелей  $\text{SiO}_2$  с различными текстурными характеристиками (рис. 39):

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

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

3. При синтезе в нейтральной среде происходит образование разнородно пористого силикагеля.

Перечисленные выше основные закономерности золь–гель-метода получения силикагеля распространяются и на синтез гелей других оксидов и гидроксидов, таких как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и др. Различия состоят только в выборе исходного реагента и количественных характеристиках (рН, отношение  $\text{H}_2\text{O}$ /алкоксид/кислота), зависящих от химической природы получаемого продукта. Так, например, при синтезе гелей  $\text{TiO}_2$  в качестве

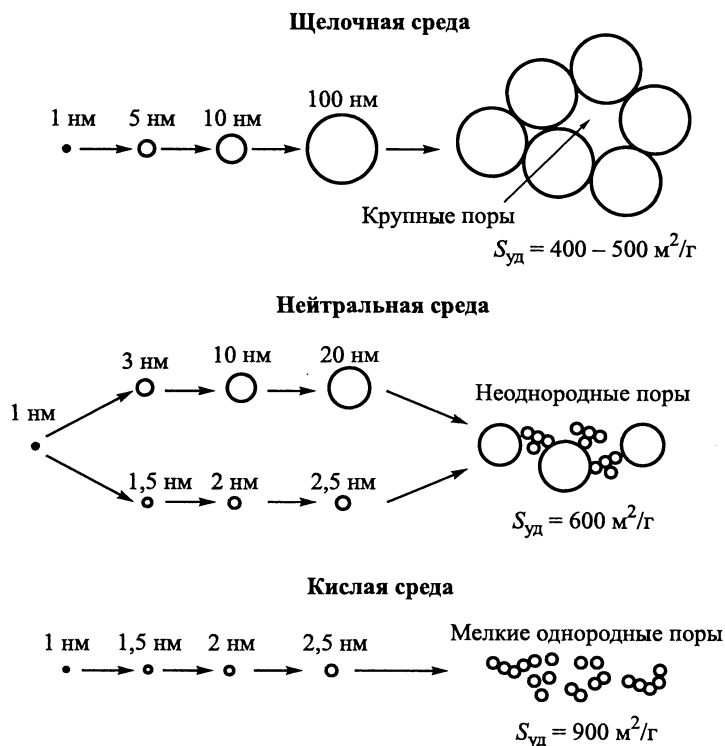


Рис. 39. Влияние рН коллоидного раствора на формирование геля  $\text{SiO}_2$ .

исходных реагентов используют тетрабутоксититан (IV) или тетраизопропоксититан (IV) и азотную кислоту, необходимую для предотвращения выпадения частиц на стадии золеобразования; в роли растворителя чаще всего применяют 1-бутанол, а также этанол или метанол. Оптимальным является отношение реагентов  $\text{H}_2\text{O}/\text{алкоксид}/\text{HNO}_3 = 4:1:0,125$ .

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

### **6.3. Формирование фазового состава и текстуры гидроксидов в процессе старения под маточным раствором**

#### **6.3.1. Особенности формирования силикагеля**

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

- золь–гель-метод;
- осаждение коагеля.

##### **6.3.1.1. Золь–гель-метод**

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

Технология золь–гель-метода состоит из следующих стадий:

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

Для получения аэрогеля после стадии формовки геля проводят сушку в сверхкритических условиях. Основной технологической особенностью данного метода является то, что стадию формования при необходимости можно совмещать со стадией получения геля. Особенно это удобно при получении сферических частиц жидкостным формованием.

Второй отличительной чертой данного метода является уже отмеченный ранее факт, что для силикагелей, не содержащих примесей катионов натрия, величина их поверхности напрямую определяется размером частиц золя, а в процессе старения геля он может только уменьшаться. Как и от каких параметров зависит размер частиц золя, было детально рассмотрено в разделах 4.3.1 и 6.2.4. Здесь перечислим еще раз только основные параметры, влияющие на величину поверхности получаемого геля:

- *pH образования золя* (рис. 40). Максимальная удельная поверхность достигается при значениях pH, близких к pH изоэлектрической точки. С ростом

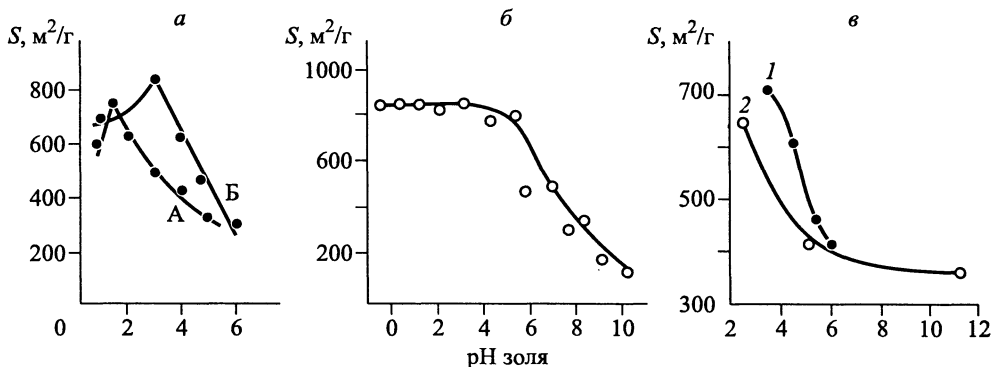


Рис. 40. Влияние pH золя на удельную поверхность силикагеля, по данным работ различных исследований. (См. ссылки в [67. С. 7] [19] (а), [15] (б), [20] (в, 1) и [22] (в, 2)).

pH величина удельной поверхности уменьшается. При нейтральных значениях pH формируются гели с бипористой структурой.

- **Концентрация  $\text{SiO}_2$ .** С увеличением концентрации исходного золя величина удельной поверхности проходит через максимум при pH 2 и 4, а при pH 6 не зависит от концентрации  $\text{SiO}_2$  в золе (рис. 41).

- **Температура.** С ростом температуры удельная поверхность уменьшается.

**Старение геля.** Совокупность изменений, происходящих в процессе старения алкогеля, может быть описана следующими процессами:

последующая полимеризация,  
синерезис,  
коацервация,  
фазовое разделение.

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

2. **Синерезис.** Спонтанное сжатие геля с вытеснением растворителя из его объема. В то время как продолжается реакция поликонденсации, увеличивается количество силоксановых связей, сетка геля сжимается и «выталкивает» растворитель наружу. Скорость синерезиса увеличивается с добавлением воды. Было показано, что скорость сжатия алкогеля

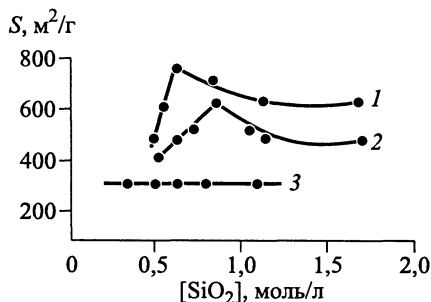


Рис. 41. Влияние концентрации  $\text{SiO}_2$  в золе на удельную поверхность силикагеля.

pH: 2 (1), 4 (2), 6 (3).

при синерезисе имеет минимум при рН изоэлектрической точки ( $\text{pH} = 2$ ), в которой поверхность частиц не заряжена. В присутствии органического растворителя могут формироваться водородные связи с силанольными группами, которые подавляют конденсацию и замедляют синерезис. Скорость синерезиса возрастает также с ростом концентрации кремнезема и температуры. В общем случае факторы, которые сокращают время гелеобразования, приводят к увеличению скорости синерезиса, так как эти процессы протекают по одной и той же реакции.

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

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

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

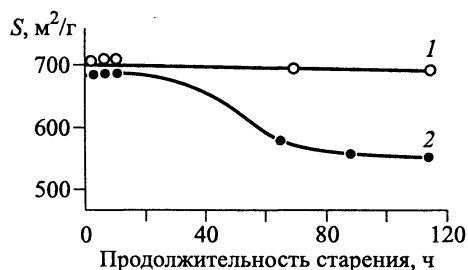


Рис. 42. Влияние продолжительности и рН старения геля на удельную поверхность силикагеля. рН золя: 1 — 6,5; 2 — 8,5.

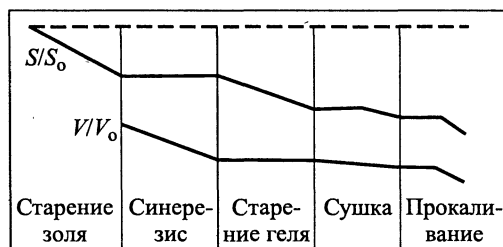


Рис. 43. Схематическое изображение изменения удельной поверхности ( $S/S_0$ ) и удельного объема пор ( $V/V_0$ ) на различных стадиях формирования силикагеля по золь-гель-методу.

В целом изменение текстурных характеристик в процессе получения по золь–гель-методу можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 43 [150].

### 6.3.1.2. Осаждение коагеля

При получении аморфного диоксида кремния через коагель образование золя и геля происходит одновременно и уже на начальных стадиях синтеза образуются рыхлые хлопьевидные агрегаты [11, 55, 150, 151]. В литературе силикагели, получаемые через коагель, также называют осажденными силикагелями. Характер взаимодействия между первичными частицами в коагеле существенно отличается от взаимодействия в геле. В первую очередь это проявляется в том, что в процессе коагуляции не происходит образование силоксановых связей, поэтому свежие осадки коагеля легко пептизируются в кислотах. Это обстоятельство обуславливает *хорошую пластичность и формуемость осадков*, что позволяет их использовать для получения широкого набора многокомпонентных каталитических систем на основе силикагеля.

*Коагуляция* при синтезе силикагеля – результат воздействия двух противоположных сил:

- ван-дер-ваальсовых сил притяжения, которые стягивают две частицы в момент их столкновения;
- электростатического отталкивания за счет заряжения гидроксильных (силанольных) поверхностных групп первичных частиц.

В присутствии электролитов происходит адсорбция катионов соли, приводящая к связыванию силанольных групп и разрушению защитного гидратного слоя. В соответствии с этим основным условием получения коагеля  $\text{SiO}_2$  является использование в качестве гидролизующего агента веществ, являющихся также эффективными коагуляторами. В настоящее время наибольшее распространение получил способ взаимодействия щелочного силиката с аммонийной солью сильной кислоты, например, сульфатом аммония.

Технологическая схема получения коагеля состоит из следующих стадий:

Осаждение коагеля → промывка гидрогеля → катионообмен → пластикация и формовка → сушка → прокаливание.

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

- 1) гидролиз силиката с образованием кремниевой кислоты;
- 2) поликонденсация с образованием низкомолекулярных комплексов кремниевой кислоты (НМК);
- 3) образование золя из НМК и рост глобул золя;
- 4) коагуляция золя с образованием агрегатов коагеля;
- 5) старение коагеля;
- 6) формирование ксерогеля при высушивании.

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



- 1) образование новых глобул золя;
- 2) рост ранее образовавшихся глобул;
- 3) зарастание мест контактов и объема полостей между непосредственно контактирующими глобулами в уже сформированных агрегатах геля.

Образовавшиеся глобулы в свою очередь могут расходоваться на:

- 4) образование новых агрегатов;
- 5) рост образовавшихся ранее агрегатов.

Помимо введения коагулятора к ускорению роста скорости коагуляции по сравнению со скоростью гидролиза приводит повышение температуры и pH процесса осаждения. От величины этих параметров зависят и скорости протекания отмеченных выше процессов расходования НМК и глобул золя. В этой связи текстура ксерогеля, полученного через коагель, в первую очередь определяется режимом осаждения: pH, температура, скорость введения реагентов и отвода коагеля ( $q$ ).

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

**I режим.**  $\text{pH} = 7\text{--}9$ ,  $t = 50\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $q_1$  – низкая. Данный режим способствует разрыву защитных гидратных оболочек между глобулами. Расход НМК идет в основном на стадии 2 и 3. Получаемые в этих условиях коагели состоят из агрегатов разного размера, сформированных из плотноупакованных первичных глобул. Агрегаты практически не разрушаются при механической пластификации и сушке. Ксерогели имеют разнородно-пористую структуру с заметным объемом микропор. Удельная поверхность, определенная по адсорбции воды, составляет  $300\text{--}400\text{ м}^2/\text{г}$ , в то время как по десорбции аргона –  $30\text{--}40\text{ м}^2/\text{г}$ , поскольку микропоры не доступны для молекул  $\text{Ar}$ .

**II режим.**  $\text{pH} < 7$ ,  $t < 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $q_{II} > q_I$ . Так как стадия 1 менее термодинамически выгодна, чем стадия 2, а стадия 3 выгоднее стадии 2, то в режиме II при наличии интенсивного массообмена снижена вероятность локальных пересыщений. По этой причине гели состоят из рыхлоупакованных агрегатов, которые легко разрушаются при механической обработке. Малая жесткость исходного материала обуславливает высокую пластичность силикагелевой пасты. Пористая структура таких силикагелей зависит от степени отмывки и условий сушки.

**Старение коагелей.** Если на стадии коагуляции образование агрегатов происходит без изменения размера первичных частиц (глобул), то в процессе старения осадков понижение свободной энергии системы происходит за счет роста первичных частиц. Это возможно из-за протекания процессов переконденсации и зарастания мест контакта между частицами. Исходя из уравнения (31) Гиббса–Томпсона (Кельвина)–Оствальда причина переконденсации заключается в большей растворимости высокодисперсных частиц по сравнению с грубодисперсными, вследствие чего при соответствующих условиях может происходить растворение мелких частиц с последующим выделением вещества на крупных частицах. Зарастание мест контакта связано с большей растворимостью частицы со стороны выпуклой части глобулы и переносом ве-

щества к местам с отрицательной кривизной. Протеканию процессов по этим механизмам способствуют факторы, повышающие растворимость вещества.

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

### **6.3.2. Формирование легкокристаллизующихся гидроксидов**

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

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

#### **6.3.2.1. Осаждение из водных растворов неорганических солей**

Характерной особенностью гидроксидов второй группы, полученных по стандартным методикам осаждения щелочью из водных растворов неорганических солей, является их сравнительно низкая дисперсность из-за высокой степени окристаллизованности [67]. Наибольшие величины поверхности, определенные по методу БЭТ, находятся в пределах от 3 м<sup>2</sup>/г для Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 100 м<sup>2</sup>/г для Mg(OH)<sub>2</sub>.

Можно предположить, что низкая дисперсность данных гидроксидов обусловлена их относительно более высокой растворимостью, благодаря чему снижается пересыщение и возрастает скорость роста частиц по сравнению со скоростью их зарождения. Однако, из приведенных в табл. 6 показателей для гидроксидов магния и кадмия, произведения растворимости которых различаются на три порядка, видно, что величины поверхности, определенные из данных электронной микроскопии, различаются незначительно. В то же время обращает на себя внимание наличие больших расхождений при сопоставлении результатов определения величины удельной поверхности по размерам частиц различными методами. Так, поверхность, рассчитанная по величине наименьших частиц, наблюдаемых электронно-микроскопически, составляет около 500 м<sup>2</sup>/г для Mg(OH)<sub>2</sub> и 250 м<sup>2</sup>/г для Cd(OH)<sub>2</sub>, что значительно больше рассчитанной по величине областей когерентного рассеяния из рентгенографических данных и полученной по методу БЭТ. Это связано с тем, что поверхность гидроксидов магния и кадмия, измеряемая двумя последними мето-

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

Гидроксид	ПР	Условия осаждения			Поверхность гидроксида (м <sup>2</sup> /г), определенная методом:			Морфология вторичных кристаллов
		Осадитель	pH	T, °C	БЭТ	рентгеновским	электронно-микроскопическим	
Mg(OH) <sub>2</sub>	1,1·10 <sup>-11</sup>	NaOH	10	20	80	145	100	Нити Нити Пластины
		NaOH	9,6	70	25	280	–	
		NH <sub>4</sub> OH	10	70	40	270	500	
Cd(OH) <sub>2</sub>	1,2·10 <sup>-14</sup>	NaOH	9,5	20	11	12,5	250	Стержни
		NaOH	7,5	70	7,3	25	–	

дами, образована крупными агрегатами мелких частиц (4–5 нм), видимых на электронно-микроскопических снимках.

Обычно экспериментально наблюдается по крайней мере два вида агрегатов:

- Сравнительно небольшие агрегаты, включающие от 30 до нескольких тысяч первичных частиц (ПЧ). Эти вторичные частицы упакованы очень плотно и частично ориентированы, вследствие чего образуют области когерентного рассеяния, принимаемые за монокристалльные частицы. Такие частицы принято называть *вторичными кристаллами*.

- В свою очередь, эти вторичные частицы срастаются в более крупные неупорядоченные агрегаты.

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

С увеличением pH осаждения удельная поверхность для всех перечисленных выше гидроксидов увеличивается. Однако величина абсолютного роста определяется природой катиона, а для одного и того же катиона – природой аниона соли и природой осадителя. Типичные примеры влияния перечисленных выше параметров для гидроксида магния приведены на рис. 44 [152]. Интересно, что влияние температуры осаждения на величину удельной поверхности определяется природой осадителя. Так, при осаждении NaOH повышение температуры приводит к уменьшению поверхности гидроксида магния, напротив, поверхность образцов, полученных осаждением водным раствором аммиака, не зависит от температуры осаждения, хотя и ниже «натриевых» образцов (см. рис. 44). При старении осадка в течение нескольких суток (рис. 45), как в маточном растворе, так и в дистиллированной воде, происходит уменьшение удельной поверхности [152]. Хотя эти изменения незначительны. Это указывает на то, что основные процессы кристаллизации осадков происходят в процессе их получения.

Интересно отметить влияние природы осадителя на морфологию кристаллов. В случае образца гидроксида магния, полученного осаждением NaOH, образуются нитевидные агрегаты, величины поверхности которых, рассчитанные из рентгеновских и электронно-микроскопических данных, близки меж-

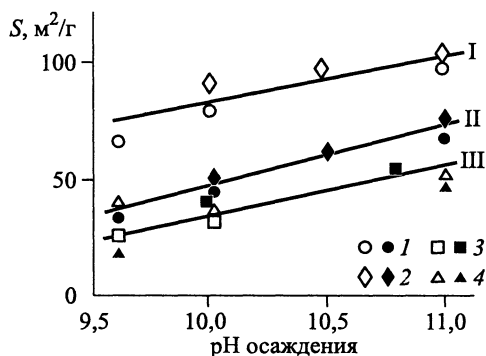


Рис. 44. Влияние pH осаждения, природы аниона соли и осадителя на величину удельной поверхности  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Осадитель:  $\text{NaOH}$  – 1, 2;  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 3, 4; анион:  $\text{NO}_3^-$  – 1, 3;  $\text{Cl}^-$  – 2, 4. Температура осаждения: I – комнатная; II, III – 70 °C.

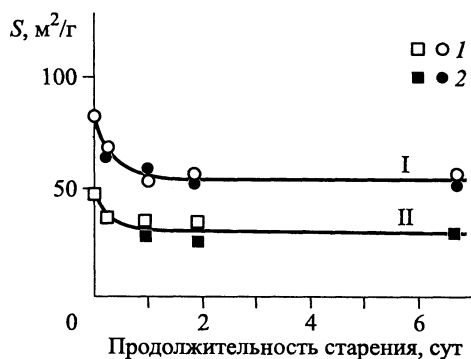


Рис. 45. Влияние продолжительности старения на величину поверхности гидроксида магния, полученного осаждением  $\text{NaOH}$  из раствора азотнокислого магния.

I – старение в маточном растворе; 2 – в дистиллированной воде; I – осаждение при комнатной температуре; II – при 70 °C.

ду собой (см. табл. 6). При осаждении аммиаком вторичные кристаллы гидроксида магния срастаются в пластинки, образующие сравнительно крупные призматические кристаллиты размером в несколько сотен нанометров.

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

К стадийной схеме формирования фазового состава и текстуры для гидроксидов второй группы можно добавить стадии, приведенные на рис. 46 [67].

При осаждении в обычных условиях скорости  $W_4$ ,  $W_5$  и  $W_6$  настолько велики, что экспериментально после осаждения наблюдается образование только вторичных кристаллов или их агрегатов. Следует отметить, что механизмы образования первичных и роста вторичных кристаллов в литературе практически не освещены. Для объяснения механизма образования игольчатых и нитевидных частиц часто используют известные в коллоидной химии представления Н.А. Толстого, согласно которым коллоидные частицы являются жесткими диполями, моменты которых на много порядков превышают дипольные моменты молекул. Естественно, что наличие у первичных частиц дипольного



Рис. 46. Схема формирования структуры легкокристаллизующихся гидроксидов.

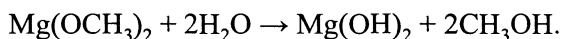
момента благоприятствует их ориентированному срастанию в иглы и нити. Учитывая относительно высокую растворимость гидроксидов данной группы, можно предположить, что срастание первичных кристаллов во вторичные происходит преимущественно с участием процессов растворения.

В настоящее время недостаточно раскрыты также причины легкой кристаллизруемости гидроксидов этой группы. В качестве одной из причин рассматривается уже отмеченное в разделе 6.2.1 обстоятельство, что для этих гидроксидов типично образование моно- и биядерных аква-комплексов и не происходит образования ПГК при осаждении щелочами из водных растворов солей.

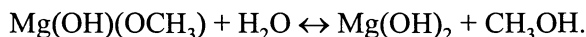
### 6.3.2.2. Получение гидроксидов магния и кальция по золь–гель-методу

Существенного прогресса в области получения дисперсных гидроксидов магния и кальция удалось достигнуть в последние годы при использовании гель–золь-метода через соответствующие алкоксиды магния и кальция [91]. Рассмотрим некоторые аспекты этого метода на примере получения нанодисперсного гидроксида магния.

Получение гидроксида магния по золь–гель-методу проводят гидролизом водой метоксида (метилата) магния в среде метанола по реакции [90, 91]



Однако даже при стехиометрическом количестве добавляемой воды гидролиз протекает не полностью, и образуются продукты, сохраняющие негидролизированные  $-\text{OCH}_3$ -группы



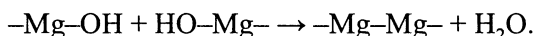
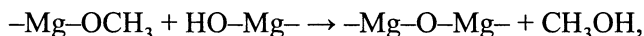
Использование в качестве исходных веществ:

металлоорганического соединения, а не неорганической соли,

проведение процесса в неводной среде,

осуществление гидролиза водой, а не щелочью, –

приводит к *резкому снижению скорости гидролиза и в еще большей степени – скорости коагуляции*. Эти условия способствуют образованию полимерного геля. Кроме того, сохраняющиеся в частицах геля органические лиганды препятствуют процессу кристаллизации и образования вторичных кристаллов. Химический анализ гелей показывает, что отношение количества групп  $-\text{OH}$  и  $-\text{OCH}_3$  к магнию меньше стехиометрического, что предполагает в процессе формирования геля реакции между гидролизированными продуктами



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

Таблица 7. Влияние состава растворителя на текстурные характеристики аэрогелей гидроксида магния, полученных золь–гель-методом из метоксида магния  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$

Текстурная характеристика	Отношение толуол / метанол (объемное)			
	0	0,32	0,94	1,60
$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	581	715	893	1011
Общий объем пор $V$ , см <sup>3</sup> /г	1,03	1,04	1,46	1,50
Объем микропор $V_0$ , см <sup>3</sup> /г	0,10	0,13	0,17	0,19
$V_0/V$ , %	10	13	12	13

Таким образом, при гидролизе метоксида магния последовательно протекают реакции *гидролиза, поликонденсации с образованием частиц золя и гелеобразования* [90]. Удельная поверхность аэрогеля гидроксида магния, высушенного в сверхкритических условиях, определяется размером частиц золя или глубиной протекания реакции поликонденсации. Соотношение скоростей гелеобразования и поликонденсации зависит от отношения вода : метоксид магния в реакционной смеси. Если отношение больше 5, то это промотирует реакцию поликонденсации и размер частиц увеличивается. В области отношений от 2 до 5 скорость гидролиза выше скорости поликонденсации и размер частиц минимальный. В наибольшей степени процессы гидролиза и гелеобразования ускоряются в присутствии толуола. Регулируя перечисленные выше параметры, удастся изменять удельную поверхность высушенных образцов от 500 (синтез в отсутствие толуола) до 1010 м<sup>2</sup>/г (табл. 7) [90]. Это является в своем роде уникальным результатом, поскольку существенно превышает величину удельной поверхности осадков, получаемых с использованием стандартных методов осаждения.

По аналогичной схеме, используя  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  в качестве исходного реагента, осуществляют синтез гелей и высушенных образцов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с нанодисперсным размером частиц и высокой величиной удельной поверхности.

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

### 6.3.3. Формирование труднокристаллизующихся гидроксидов

При старении гидроксидов третьей группы, полученных при осаждении из водных растворов неорганических солей, протекают более сложные процессы формирования их фазового состава и текстуры [9, 11, 67]. В момент осаждения происходит образование, как правило, гелеобразных аморфных осадков. Однако в процессе старения, наряду с протеканием процессов кристаллизации и уменьшением величины поверхности образцов, происходят различные фазовые превращения, такие как дегидратация, в результате которой тригидраты превращаются в моногидраты и далее в оксиды, или, наоборот, моногидраты гидратируются до тригидратов. Причем из всей группы мож-

но выделить ряд гидроксидов, которые не удалось получить в окристаллизованном виде. Осадки некоторых элементов, например, Sn(IV), Sb(V), уже при осаждении образуют слабоокристаллизованные оксидные фазы. Для других элементов: Ti(IV), Zr(IV), образование кристаллической оксидной фазы наблюдается в процессе старения. В то же время существует большая группа гидроксидов, образующих в процессе старения кристаллические моно- и тригидраты:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CrOOH}$ ,  $\text{FeOOH}$ .

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

А. Малорастворимые труднокристаллизующиеся гидроксиды Cu(II), Fe(III), Al(III), Cr(III) [9, 67, 153].

Б. Труднокристаллизующиеся гидратированные оксиды  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [143].

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

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

### 6.3.3.1. Кристаллизация через стадию растворения

Учитывая, что процессы кристаллизации гидроксидов третьей группы сопровождаются фазовыми превращениями, В.А. Дзисько предложила приведенную на рис. 47 схему их формирования [67].

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

На примере старения гидроксидов меди и алюминия рассмотрим основные экспериментальные доказательства, которые позволяли предположить протекание стадии растворения в процессе старения этих гидроксидов [67].

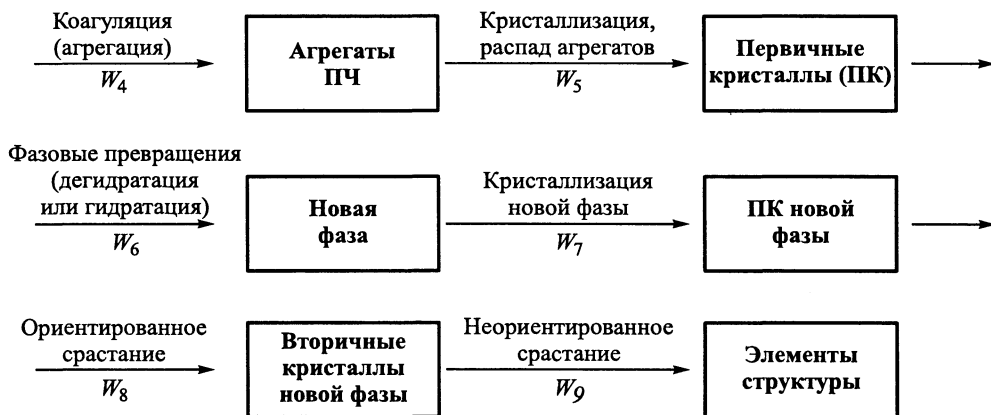


Рис. 47. Схема формирования структуры труднокристаллизующихся гидроксидов.

**Гидроксид меди.** Свежеосажденные осадки гидроксида меди синего цвета. В зависимости от условий осаждения, природы осадителя и осаждаемой соли меди, последовательности сливания реагентов свежие осадки различаются степенью окристаллизованности, величиной удельной поверхности и содержанием основных солей. В процессе старения в водных растворах они разлагаются до кристаллического оксида меди черного цвета. Процесс сопровождается индукционным периодом (рис. 48), и его продолжительность резко уменьшается при увеличении температуры раствора. Сразу после начала старения над осадком появляется голубоватая смесь, которая по мере старения превращается в опалесцирующий на свету коллоидный раствор голубовато-зеленого цвета. После полного превращения гидроксида в оксид раствор над осадком вновь становится бесцветным и прозрачным. По данным электронной микроскопии, вначале коллоидные частицы имеют дифракционную картину  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Однако со временем интенсивность этих линий уменьшается, и появляются линии  $\text{CuO}$ . Процесс старения сопровождается изменением морфологии частиц и уменьшением поверхности осадка: мелкоигльчатые (нитевидные) кристаллиты гидроксида переходят в крупные соматоиды  $\text{CuO}$ . Следует отметить, что при старении в неводной среде образование фазы оксида меди не происходит. Совокупность полученных результатов позволила исследователям предположить, что в процессе старения происходит перерастворение гидроксида меди с последующей кристаллизацией менее растворимого оксида меди.

Рис. 48. Влияние продолжительности старения в воде на степень разложения гидроксида меди при различных температурах:

1 – 100; 2 – 75; 3 – 50; 4 – 25 °С.





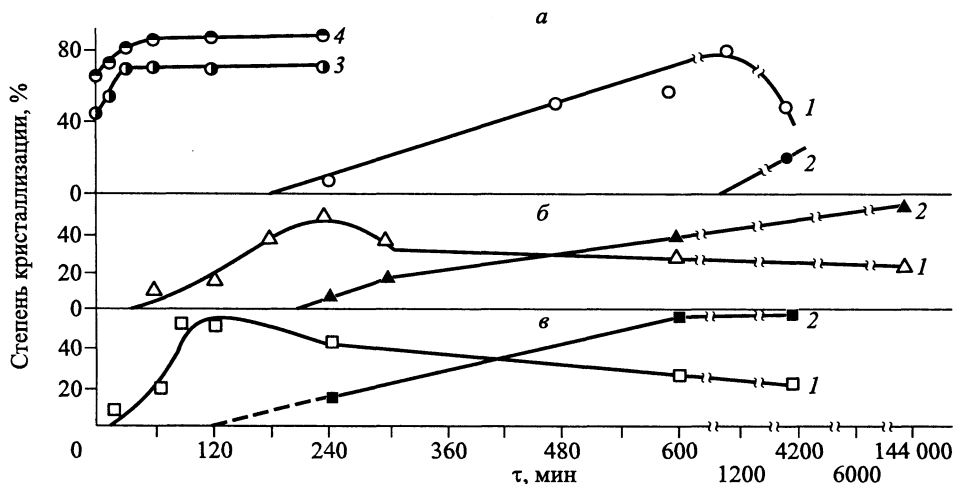


Рис. 49. Влияние продолжительности, температуры и pH старения на степень кристаллизации гидроксида алюминия.

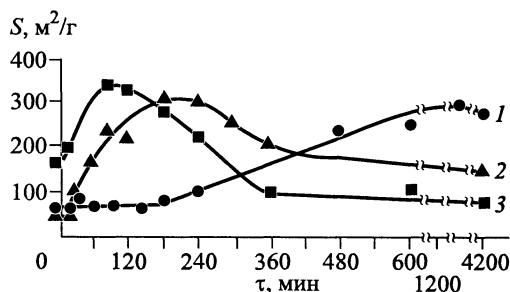
Значения pH: а – 9; б – 10; в – 11. Температура 20 °С: 1 – псевдобёмит; 2 – байерит. Температура 50 °С: 3 – псевдобёмит. Температура 70 °С: 4 – псевдобёмит.

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

Влияние продолжительности и pH старения на степень кристаллизации гидроксида алюминия показано на рисунке 49 [67, 154]. Из приведенных данных видно, что изменение количества образующегося псевдобёмита в зависимости от времени старения при pH 9–11 имеет экстремальный характер: начиная с определенного момента времени доля окристаллизованного псевдобёмита в осадке начинает уменьшаться, а на рентгенограммах появляются дифракционные линии байерита. Скорость достижения максимума резко увеличивается при увеличении pH старения. При старении длительное время в щелочной среде (pH 11) осадок на 40–50 % состоит из байерита, но фаза псевдобёмита еще присутствует.

Характерно, что аналогичную экстремальную форму имеют и кривые изменения величины удельной поверхности осадка в процессе старения (рис.

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



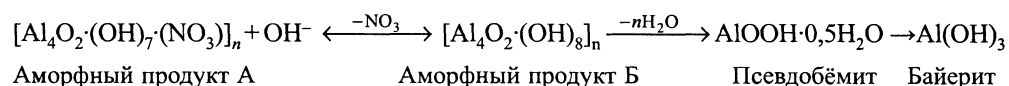
50, 51) [67, 154]. В этом случае время достижения максимальной величины поверхности и абсолютное значение ее при увеличении рН и температуры также возрастают. Необходи-

мо отметить, что при старении при  $\text{pH} \geq 10$  начало снижения величины удельной поверхности совпадает со временем появления байерита в осадке. Максимальная величина удельной поверхности, достигаемая в процессе старения гидроксида алюминия, близка к  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ . Рассчитанный из этой величины размер частиц составляет около 4 нм, что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии.

На основании изложенных выше экспериментальных данных были сформулированы следующие практически важные правила для приготовления носителей и катализаторов на основе оксида алюминия:

- При получении высокодисперсного псевдобёмита необходимо осаждение и старение проводить при рН не выше 9 и температурах  $50\text{--}70^\circ\text{C}$ .
- Для формирования высокодисперсного байерита необходимы более высокие значения рН, но более низкие температуры.
- При осаждении и старении в стандартных условиях очень сложно получить фазово-чистые осадки.

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



Из этой схемы следует, что образование псевдобёмита происходит путем дегидратации аморфного продукта Б за счет протекания в твердой фазе осадка конденсационно-полимеризационных процессов, при которых из высокогидратированного геля выделяются химически связанные ионы  $\text{NO}_3^-$  и вода. Предполагается, что образование байерита идет через растворение псевдобёмита, а лимитирующей стадией процесса является возникновение зародышей новой фазы байерита.

Приведенная точка зрения была достаточно популярна в научной литературе лет 20–30 назад. Она и сейчас имеет немало сторонников. В разделе 6.3.3.2 мы более детально остановимся на других взглядах на процесс формирования гидроксида алюминия. Здесь же отметим, что получение практически фазово-чистого байерита возможно при осаждении и последующем длительном старении (до 10 суток и более) осадка гидроксида алюминия в присутствии затравок байерита при рН 10–11 [155].

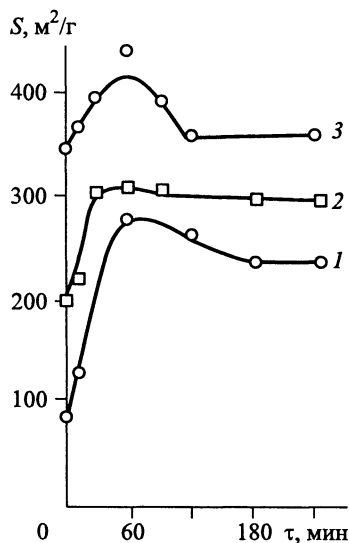


Рис. 51. Влияние температуры и pH старения на величину поверхности образцов гидроксида алюминия.

1 – pH 7, 70 °C; 2 – pH 7, 90 °C; 3 – pH 9, 70 °C.

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

### 6.3.3.2. Теория кристаллизации малорастворимых гидроксидов по механизму ориентированного наращивания

**6.3.3.2.1. Основные положения теории.** В цикле исследований, выполненных Р.А. Буяновым и О.П. Криворучко [6, 9, 52, 153] с сотрудниками, было установлено, что кристаллизацию малорастворимых гидроксидов, относящихся к третьей группе, не удастся полностью описать в рамках существующих подходов классической теории кристаллизации через стадию растворения. Авторами была сформулирована теория, названная «теорией кристаллизации малорастворимых гидроксидов по механизму ориентированного наращивания». Не останавливаясь из-за недостатка места на огромном экспериментальном и теоретическом материале, лежащем в основе данной теории, рассмотрим только основные ее положения в применении к синтезу катализаторов на основе индивидуальных гидроксидов Fe(III), Al(III), Cr(III). При этом рассматривать эти положения мы будем не в порядке очередности протекания стадий формирования гидроксидов, а в их приоритетном значении, как это формулировали авторы теории.

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

Это положение относится к стадии  $K_1$  на рис. 52, на котором схематически представлена кристаллизация гидроксида железа в рамках данной теории.

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

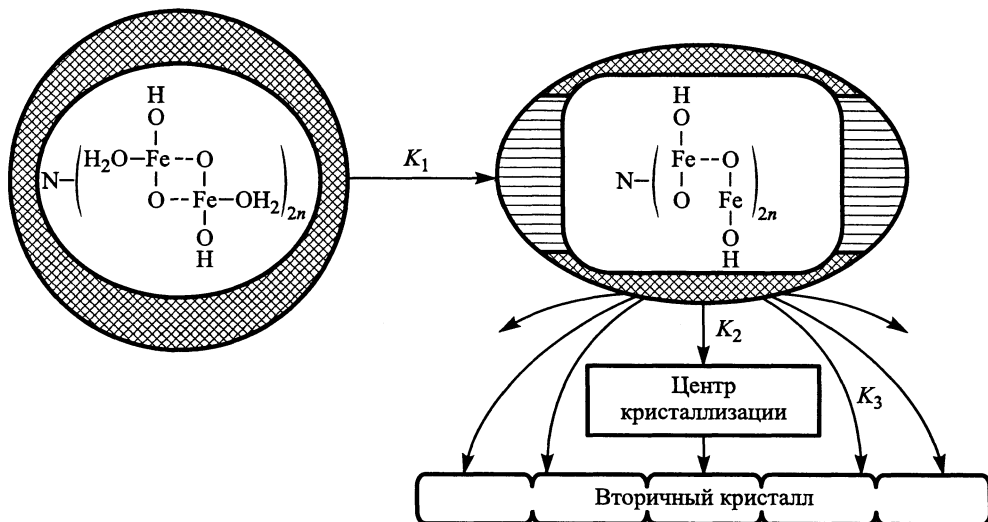
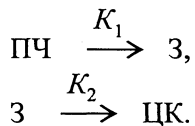


Рис. 52. Схема кристаллизации гидроксида железа.

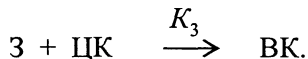
Положение 2. В процессе старения осадка в определенные периоды времени можно выделить частицы, существенно различающиеся по степени их окристаллизованности:

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

Образование зародышей и центров кристаллизации протекает по схеме:



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



Причины ориентированного наращивания центров кристаллизации зародышей и образования ВК обусловлены наличием анизотропных свойств у зародышей. Однако центры кристаллизации между собой не взаимодействуют из-за ничтожно малой их растворимости. Характер ориентации и морфология получаемого кристалла определяются физико-химическими

\* Во избежание путаницы с термодинамическим определением зародыша новой фазы (см. раздел 6.2.3) под введенным авторами рассматриваемой теории термином «зародыш» (З) будем далее понимать зародыш кристаллической фазы.

свойствами каждой конкретной системы и зависят от pH, температуры и времени старения. Регулируя эти параметры в процессе кристаллизации, в зависимости от природы осадков можно выращивать пластины, иголки, дендриты и т. д.

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

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

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

Б.  $K_1 > K_3 > K_2$  – скорость образования зародышей высока, но скорость образования вторичных кристаллов значительно превышает скорость образования центров кристаллизации. В определенный момент времени, когда в осадках образуется достаточное количество ВК, но еще сохраняется значительная доля З и ЦК, осадки могут быть приблизительно бидисперсными и *бипористыми*.

Регулирование соотношения скоростей этих стадий возможно за счет регулирования условий старения осадков – *температуры, pH*, а также изменением *ионной силы и химической природы маточного раствора*.

В целом характер изменения удельной поверхности в процессе старения осадков в зависимости от природы агрегатов можно представить в виде кривых двух типов (рис. 53). Для *плотноупакованных (упорядоченных) агрегатов* зависимость должна иметь экстремальный характер. Участок 1 на рис. 53, а связан с ростом удельной поверхности из-за распада агрегатов. На участке 2 происходит образование зародышей и центров кристаллизации, не приводящее к изменению поверхности. С началом образования вторичных кристаллов (участок 3) удельная поверхность начинает уменьшаться. Когда будут израсходованы все зародыши, процесс роста кристаллов и уменьшения поверхности должен прекратиться.

Здесь следует обратить внимание на то, что экстремальный характер зависимости удельной поверхности от времени старения не противоречит сформулированному в разделе 2.5 положению, согласно которому поверхность дисперсных тел самопроизвольно не может увеличиваться. В данном случае

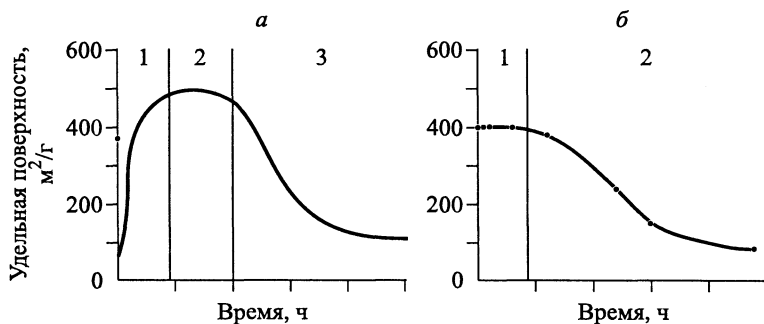


Рис. 53. Схематичное представление изменения величины поверхности при старении осадков труднокристаллизующихся гидроксидов.

а – плотноупакованные (упорядоченные) агрегаты; б – рыхлые (неупорядоченные) агрегаты.

речь идет о *наблюдаемой* величине удельной поверхности, определяемой адсорбционными методами. При образовании плотноупакованных агрегатов из высокодисперсных аморфных ПЧ свободные промежутки между частицами становятся недоступными для молекул адсорбата. При этом следует иметь в виду, что размер ПЧ в агрегатах и после их распада сохраняется приблизительно одинаковым.

Для *рыхлых (неупорядоченных) агрегатов* процесс их распада не должен приводить к заметному изменению величины поверхности (см. участок 1, рис. 53, б). Поэтому для таких агрегатов удельная поверхность может сохраняться постоянной или становиться меньше при образовании вторичных кристаллов.

Положение 4. *Состав ПЧ, а также химический и фазовый состав осадков в целом определяется природой и составом «тупиковых»\*, или «ключевых» полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) в растворе и не зависит от условий старения (в области значений рН, при которых не происходит перерастование осадка).*

Общая схема формирования осадка представляется как последовательное протекание следующих стадий:

Мономер  $\leftrightarrow$  димер  $\leftrightarrow$  ПГК  $\leftrightarrow$   $(\text{ПГК})_N$  = первичная частица золя (ПЧ)  $\leftrightarrow$   $\leftrightarrow$  неупорядоченные (упорядоченные) агрегаты ПЧ.

В чем отличие данной схемы от описанных в литературе и неоднократно рассматриваемых нами выше схем? Обычно в литературе подразумевается, что при протекании процессов полимеризации и поликонденсации полимерная цепь растет непрерывно вплоть до достижения размера и молекулярного веса, соответствующих коллоидным частицам. При этом предполагается формирование в растворах широкого набора полимерных частиц, исходя из того, что частицы золя могут быть разного размера. В рамках рассматриваемой теории полагается, что размер полимерных комплексов ограничен. В ряду взаимных

\* Старое название, впоследствии замененное авторами на «ключевые» ПГК.

превращений существуют «ключевые» ПГК, при взаимодействии которых образуются ПЧ. Размер ПЧ в этой связи определяется количеством «ключевых» ПГК, провзаимодействовавших между собой на стадии поликонденсации.

Направление поликонденсации и состав образующихся ПГК определяются:

химической природой осаждаемого катиона металла,  
абсолютной концентрацией соли в растворе,  
природой аниона,  
соотношением  $\aleph = \text{ОН} / \text{Ме}$  (или рН раствора),  
температурой раствора.

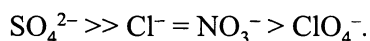
Положение 4.а. *Важным следствием для приготовления катализаторов из приведенной выше схемы является сравнительно медленное установление равновесия на стадиях образования ПГК с достаточно большим числом атомов металла.*

Если скорость достижения равновесного распределения ПГК окажется меньше или сопоставимой со скоростью образования осадка (коагуляции), то свойства осадков аморфных гидроксидов и их состав будут плохо воспроизводиться, при этом сильное влияние будут оказывать технологические факторы: скорости сливания реагентов, скорость перемешивания суспензии, время хранения исходных растворов и т. д.

Положение 4.б. *Вторым следствием положения 4 является то, что в общем случае существуют две области осаждения, определяемые значениями рН и температуры. В одной из них аморфные гидроксиды «наследуют» структуру и размеры «ключевых» форм ПГК. В этой области строение гидроксидов генетически связано со структурой соответствующего ПГК и осадок содержит столько разновидностей аморфных гидроксидов, сколько структурно- и химически-различимых «ключевых» форм ПГК образуются в растворе при соответствующих условиях проведения процессов поликонденсации.*

В другой области при выбранных условиях (рН, Т) ПГК неустойчивы и в момент осаждения и последующего старения они перестраиваются, часто с формированием кристаллических гидроксидов. Однако и в этом случае при прочих равных условиях каждой «ключевой» форме ПГК соответствует определенный гидроксид.

Положение 4.в. К числу очень важных следствий данной теории относится существенная роль анионов исходных солей в формировании свойств осадков, поскольку состав и структура ПГК существенно зависят от химической природы аниона соли осаждаемого металла. По степени влияния на процессы поликонденсации и свойства осадков анионы располагаются в ряду



Необходимо отметить, что анионы могут образовывать с продуктами поликонденсации два типа связи: прочную и слабую. Прочно удерживаемые «ключевыми» ПГК анионы переходят в объем первичных частиц и служат их структурными элементами. Слабо связанные анионы образуют слой противо-

ионов ПЧ и находятся в состоянии быстрого обмена со свободными анионами раствора. При осаждении слабосвязанные анионы сравнительно легко замещаются гидроксильными группами и удаляются при последующей промывке осадков. Примесные анионы, расположенные в объеме ПЧ, *практически не удаляются* при отмывке аморфных осадков. Удаление этих ионов становится возможным только после перестройки гидроксидов из аморфного в кристаллическое состояние при старении осадков.

**6.3.3.2.2. Практические аспекты применения теории.** Гидроксид  $Al(III)$ . Согласно представлениям теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов о механизме ориентированного наращивания в определенных условиях процесс формирования гидроксидов алюминия можно проводить по одному из двух направлений [9, 52]:

1.  $Al(H_2O)_6^{3+} \leftrightarrow Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+} \leftrightarrow Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+} \leftrightarrow$   
 $\leftrightarrow ПЧ_1 \text{ (золь)} \leftrightarrow Al(OH)_3 \text{ (байерит)};$
2.  $Al(H_2O)_6^{3+} \leftrightarrow Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+} \leftrightarrow Al_7O_2(OH)_{14}(H_2O)_{10}^{3+} \leftrightarrow$   
 $\leftrightarrow ПЧ_2 \text{ (золь)} \leftrightarrow AlOOH \text{ (псевдобёмит)}.$

В приведенных авторами теории схемах, по-видимому, пропущено образование лабильных, экспериментально ненаблюдаемых комплексов с количеством катионов  $Al^{3+} > 2$ , поскольку представляется кинетически маловероятным, чтобы комплекс  $Al_2$  находился в равновесии непосредственно с комплексом  $Al_{13}$  или  $Al_7$ .

В целом эти схемы отражают предельные ситуации. Обычно в растворах в процессе поликонденсации существуют обе ключевых формы ПГК  $Al(III)$ . Состав и структура ПГК и формирующихся из них ПЧ существенно зависят от *химической природы анионов соли* алюминия и концентрации раствора.

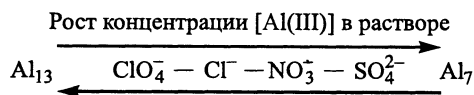
На рис. 54 приведены области преимущественного образования в растворе одного из комплексов в зависимости от концентрации  $[Al(III)]$  в растворе и природы аниона исходной соли алюминия.

Так, комплекс  $Al_{13}$  преимущественно образуется в разбавленных растворах азотнокислого алюминия или лучше перхлората алюминия. Сульфат-ион препятствует формированию ПГК  $Al_{13}$  и при достаточно высоких концентрациях может полностью исключить его образование. Напротив, для получения комплекса  $Al_7$  поликонденсацию необходимо проводить в концентрированных растворах сульфата алюминия.

В процессе осаждения при  $pH < 8$  ближний порядок в аморфных гидроксидах генетически связан со структурой соответствующего ПГК, и осадок содержит одну или две разновидности аморфных гидроксидов в зависимости от количества образовавшихся в растворе ПГК.

Если процессы поликонденсации вести в направлении образования преимущественно ПГК  $Al_{13}$  или  $Al_7$ , то в осадок выпадают их плотноупакованные агрегаты с периодическими структурами типа молекулярных кристаллов.

Рис. 54. Схематическое представление областей преимущественного образования ПГК  $Al_{13}$  и  $Al_7$  при поликонденсации.





Удельная поверхность таких осадков, определенная по методу БЭТ, крайне мала и не превышает  $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Различия в структуре ПГК  $\text{Al}_7$  и  $\text{Al}_{13}$  приводят к их «несовместимости». При сопоставимых концентрациях данных комплексов в растворах в осадок выпадают менее упорядоченные агрегаты. В стандартных экспериментах осаждение обычно проводят из растворов азотнокислых солей средних концентраций, содержащих оба ПГК алюминия. Удельная поверхность получаемых таким образом аморфных осадков составляет  $70\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Процесс старения гидроксида алюминия характеризуется распадом плотноупакованных агрегатов, что приводит к резкому увеличению удельной поверхности. Максимальная величина поверхности в зависимости от природы осадков и условий старения может достигать  $350\text{--}420 \text{ м}^2/\text{г}$  (см. рис. 50, 51).

В процессе кристаллизации происходит перестройка полимерной структуры ПГК  $\text{Al(III)}$ . При этом из ПГК  $\text{Al}_{13}$  формируется байерит, а из ПГК  $\text{Al}_7$  псевдобёмит. Характерно, что при старении даже в типично «байеритных» условиях ( $\text{pH}=10,5$ ) доля алюминия, содержащегося в байерите и псевдобёмите, практически совпадает с долей  $\text{Al(III)}$ , связанного в исходных растворах соответственно в форме ПГК  $\text{Al}_{13}$  и ПГК  $\text{Al}_7$ , если осаждение проводить в «равновесных» условиях (табл. 8). Под «равновесными» понимаются условия, когда используются растворы азотнокислого алюминия, в которых перед осаждением в специально подобранных условиях проведена поликонденсация акваионов  $\text{Al(III)}$ . Если осаждение проводить без предварительной поликонденсации в так называемых неравновесных условиях, фазовый состав получается совершенно иной и, как видно из табл. 8, в серии из трех экспериментов

Таблица 8. Зависимость фазового состава продуктов старения при  $\text{pH } 10,5$  гидроксидов  $\text{Al(III)}$  от состава исходных растворов и условий получения осадка [9]

Номер серии и концентрация раствора $\text{Al(NO}_3)_3$	«Равновесные» условия		«Неравновесные» условия
	Состав растворов $\alpha(\text{Al})$ по данным ЯМР $^{27}\text{Al}$		Фазовый состав продуктов старения, мас. %
	Комплекс	$\alpha$	
I – разбавленный раствор	$\text{Al}_{13}$	0,8	Байерит – 70 Гиббсит – 10
	$\text{Al}_7$	0	Псевдобёмит – 20
	$\text{Al}_1 + \text{Al}_2$	0,2	
II – промежуточная концентрация	$\text{Al}_{13}$	0,5	Байерит – 30 Гиббсит – 10
	$\text{Al}_7$	0,3	Псевдобёмит – 60
		0,2	
III – концентрированный раствор	$\text{Al}_{13}$	0,2	Байерит – 10 Гиббсит – следы
	$\text{Al}_7$	0,6	Псевдобёмит – 90
	$\text{Al}_1 + \text{Al}_2$	0,2	

он плохо воспроизводится [9]. Таким образом, традиционное осаждение часто осуществляется в неравновесных условиях, поскольку состав комплексов алюминия не контролируется, и в этом случае фазовый состав осадков сильно зависит как от условий осаждения, так и от старения осадков.

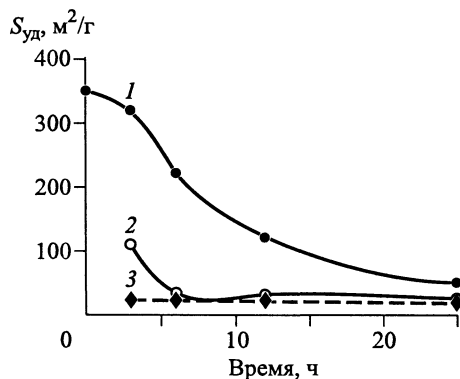
**Гидроксид Fe(III).** Основными этапами формирования аморфных гидроксидов Fe(III) являются образование димеров, двойных полимерных молекул состава  $\text{FeOON} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и при взаимодействии последних образование ПЧ с размерами  $\sim 4$  нм. Состав «ключевых» ПГК точно не установлен. Предполагается, что в их состав входит от трех до четырех атомов железа. Формирование двойных полимерных молекул сопровождается процессами оксоляции. Ближний порядок в расположении атомов «Fe(III) –  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ » практически соответствует тому, который имеют конечные продукты: кристаллические гидроксиды FeOON. Отличие от последних состоит лишь в том, что в ПГК Fe(III) часть координационных мест катионов занята молекулами воды, и это служит основным препятствием для образования дальнего порядка в объеме первичных частиц. Экспериментально установлено наличие в объеме ПЧ аморфных гидроксидов Fe(III) локальных областей размером  $\sim 0,1$  нм с упорядоченным расположением атомов, характерным для гетита ( $\alpha\text{-FeOON}$ ), т. е. ПЧ имеют субструктуру и достаточно «рыхлое» строение. Эти особенности поликонденсации акваионов Fe(III) и формирования ПЧ составляют принципиальное отличие механизма образования гидроксидов Fe(III) от механизма образования, например, гидроксидов Al(III). При коагуляции ПЧ Fe(III) образуются неупорядоченные агрегаты с удельной поверхностью 200–400  $\text{м}^2/\text{г}$ .

При кристаллизации аморфных гидроксидов Fe(III) уже не требуется столь глубокая перестройка ПГК. Необходимо лишь заместить в первой координационной сфере некоторой части катионов молекулярную воду (или анионы исходной соли) на оксо- и гидроксогруппы. Реакции замещения требуют меньших энергетических затрат, чем перестройка самих ПГК. Поэтому скорость кристаллизации таких систем, как гидроксиды Fe(III), выше, чем гидроксидов Al(III), Cr(III) и т. д.

Для систем, склонных к оксоляции ПГК в процессе полимеризации, существует зависимость фазового состава продуктов старения аморфных гидроксидов от pH старения при заданной температуре. Так, при  $\text{pH} < 8$  при старении гидроксида алюминия образуется гематит –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , при  $\text{pH} > 8$  основным продуктом старения является гетит –  $\alpha\text{-FeOON}$ .

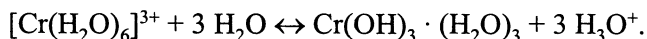
Рис. 55. Изменение удельной поверхности по данным метода БЭТ во времени старения  $\alpha\text{-FeOON}$  при pH 12 при различных температурах, °C:

100 (1), 150 (2), 250 (3).



В области температур от 20 до 100 °С при старении реализуется только маршрут Б (см. с. 125) соотношения скоростей отдельных стадий кристаллизации, а кривые изменения удельной поверхности во время старения являются типичными для старения неупорядоченных агрегатов (рис. 55).

**Гидроксид Cr(III).** Кристаллический гидроксид хрома удается получить при осаждении в специальных условиях только из раствора мооядерного гексааквакатиона  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  по механизму депротонизации



При осаждении через ПГК Cr(III) образуется аморфный гидроксид состава  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 2-3$ ). Предполагается, что ядерность ПГК хрома от 3 до 7. Структура кристаллического гидроксида хрома аналогична слоистой структуре байерита. Предполагается, что слоистую байеритоподобную структуру имеет и аморфный гидроксид. Свежеосажденные гидроксиды хрома состоят из плотноупакованных агрегатов ПЧ (размер агрегатов 30–40 нм) с удельной поверхностью 70–100 м<sup>2</sup>/г. Распад агрегатов в процессе старения приводит к росту поверхности до 500–650 м<sup>2</sup>/г (рис. 56). Процесс кристаллизации гидроксида хрома протекает с заметной скоростью только при старении в гидротермальных условиях. Интересно, что до температур не выше 150 °С реализуется маршрут старения по схеме А, *т. е. кристаллизация идет без образования вторичных кристаллов*. Образующиеся при этом кристаллические частицы имеют размер порядка 6 нм. С увеличением температуры старения происходит переход от схемы А к схеме Б и конечными продуктами являются ВК с размерами 20–70 нм при старении соответственно при температурах 250 и 350 °С.

Другой характерной особенностью старения гидроксида Cr(III) является уменьшение скорости кристаллизации при увеличении рН маточного раствора. Особенностью гидроксида хрома является также то, что процесс старения и фазовый состав не зависят от рН старения. В то же время фазовый состав сильно зависит от температуры старения: ниже 400 °С образуется  $\alpha\text{-CrOOH}$ , а выше – кристаллический оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

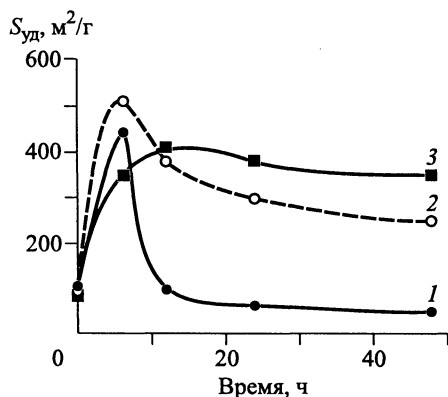


Рис. 56. Изменение удельной поверхности по данным метода БЭТ во времени старения гидроксида Cr(III) при температуре 200 °С и различных рН:

6 (1), 10,5 (2), 12 (3).

## 6.4. Получение многокомпонентных катализаторов методом соосаждения

### 6.4.1. Общие вопросы

Хотя индивидуальные гидроксиды находят применение для синтеза носителей и катализаторов, их доля в общем объеме производимых в настоящее время катализаторов и носителей относительно мала по сравнению с бинарными или более сложными системами. Одним из распространенных способов получения многокомпонентных катализаторов является метод соосаждения. Еще в ранних работах сложилось мнение, что при соосаждении достигаются:

высокая дисперсность осажденных компонентов;

высокая степень гомогенизации компонентов.

Такое состояние системы обеспечивает большую скорость и глубину твердофазного взаимодействия компонентов при прокаливании, что крайне благоприятно в тех случаях, когда активным компонентом катализатора являются сложные оксиды стехиометрического или нестехиометрического состава. Еще большего прогресса удастся достигнуть, если взаимодействие компонентов с образованием химических соединений происходит уже на стадии соосаждения.

Высокая дисперсность и гомогенное распределение предшественников выгодны также при получении нанесенных катализаторов. Однако в этом случае легкость взаимодействия компонентов может играть как положительную, так и отрицательную роль.

Однако при получении смешанных гидроксидных систем с различной растворимостью осаждаемых компонентов достаточно трудно добиться однородного состава осадка. В этом случае осаждение может происходить не одновременно, а будет зависеть от pH осаждения. До недавнего времени существовало понятие о так называемом *дробном осаждении*, которое реализуется, если осаждаемые гидроксиды существенно различаются значениями pH начала осаждения. Проанализировав данные табл. 5, можно подобрать соответствующие бинарные композиции на основе, например, гидроксидов кальция, магния или марганца с другими гидроксидами. Первыми при осаждении из смешанных кислых растворов должны выпадать осадки гидроксидов с меньшим значением pH осаждения. Существенного расслоения системы можно ожидать, если осаждение проводить при переменном значении pH, приливая щелочь к раствору солей и доводя, таким образом, конечное значение pH до величины, соответствующей полному осаждению второго компонента. Принципиальным для таких систем является также выбор условий при осаждении при постоянном значении pH. Однако в литературе имеется ряд публикаций, например для системы гидроксидов  $Al(III) - Mg(II)$ , в которых показано, что при совместном осаждении при значениях pH ( $\approx 4$ ) значительно ниже, чем pH начала осаждения гидроксида магния, в осадок одновременно выпадают аморфные гидроксиды алюминия и магния. Анализ осадков показал, что они представляют собой продукты взаимодействия соосаждаемых гидроксидов,

которые в процессе старения кристаллизуются в гидроксоалюминаты магния различного состава.

В свете вышеизложенного несомненный интерес при разработке научных основ приготовления катализаторов методами соосаждения является получение ответа на такие принципиальные вопросы:

1. От каких физических и химических свойств системы зависит наличие или отсутствие взаимодействия между соосаждаемыми компонентами?

2. Можно ли предсказать наличие или отсутствие взаимодействия между компонентами при соосаждении?

3. Как процессы взаимодействия компонентов зависят от условий получения осадков: pH и температура осаждения, соотношение компонентов, природа исходных соединений и др.?

4. Как наличие или отсутствие взаимодействия в системе влияет на глущину осаждения, однородность осадков, на скорость кристаллизации получаемых сложных осадков?

5. Как зависят состав сложных осадков и их дисперсность от условий старения?

Исследованию соосажденных систем посвящено громадное число публикаций, однако, систематизация и обобщение влияния различных факторов на процесс формирования фазового состава и поверхности соосажденных систем выполнены значительно хуже по сравнению с индивидуальными гидроксидами. Обусловлено это тем, что выпадающие в осадок гидроксиды, как правило, рентгеноаморфные и их фазовый состав достаточно трудно идентифицировать.

В литературе неоднократно предпринимались попытки классифицировать бинарные осадки по некоторым наиболее характерным их признакам. Среди этих признаков наиболее важными являются [156]:

1. Кислотно-основные свойства соосажденных гидроксидов.

Образование химических соединений можно ожидать при наличии существенного различия в этих характеристиках. Действительно, при старении систем, содержащих гидроксиды алюминия, хрома и железа, образуются соответствующие алюминаты, хромиты и ферриты состава  $Me^{II}Me_2^{III}O_4 \cdot nH_2O$ , где  $Me^{II}$  – Mg, Ni, Zn и др.,  $Me_2^{III}$  – Al, Cr, Fe и др.

2. Структура кристаллической решетки соосаждаемых гидроксидов.

Изоморфные гидроксиды металлов с близкими значениями ионных радиусов могут давать твердые растворы замещения двух типов:

непрерывной растворимости, например, система  $Ni(OH)_2$ – $Mg(OH)_2$ ;

ограниченной растворимости: система  $Ni(OH)_2$ – $\epsilon$ – $Zn(OH)_2$ .

Если же в изоморфных системах гидроксидов двух- или трехвалентных металлов катионы значительно различаются по величине ионных радиусов, то взаимодействие между компонентами не происходит. Примером может служить система  $Ni(OH)_2$ – $\beta$ – $Cd(OH)_2$ , изоморфные компоненты которой из-за большой разности в размерах ионных радиусов (0,074 нм для  $Ni^{2+}$  и 0,099 нм для  $Cd^{2+}$ ) не дают твердых растворов замещения, а образуют механическую

смесь гидроксидов. Еще более проблематично ожидать взаимодействия между гидроксидами в случае различия их кристаллических структур.

3. Структурная «совместимость» или «несовместимость» полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) осаждаемых металлов.

#### **6.4.2. Классификация уровней взаимодействия гидроксидов при соосаждении**

Несмотря на несомненную важность при рассмотрении процессов взаимодействия гидроксидов учитывать их кислотно-основные и структурные свойства, такой информации часто недостаточно для описания свойств соосажденных *аморфных гидроксидов* и закономерностей их последующего старения.

К настоящему времени наиболее рациональным можно признать подход, основанный на учете перечисленных выше кислотно-основных и структурных характеристик в сочетании с данными о закономерностях поликонденсации акваионов осаждаемых металлов в смешанных растворах солей и рассмотрении процессов взаимодействия компонентов в зависимости от химической природы и структуры акваионов осаждаемых металлов. Этот подход был предложен авторами теории кристаллизации гидроксидов по механизму «ориентированного наращивания» [157]. В развитие данного механизма для соосажденных систем была предложена *классификация уровней (глубины) взаимодействия компонентов* при соосаждении. Была сформулирована и для некоторых систем экспериментально проверена гипотеза о структурной «совместимости» или «несовместимости» ПГК осаждаемых металлов. Анализ структурных свойств ПГК и индивидуальных гидроксидов позволяет предсказывать взаимодействия соосаждаемых компонентов.

Возможные варианты взаимодействия схематически представлены на рис. 57.

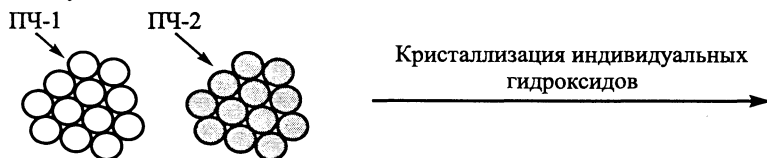
1. В процессе осаждения образуются первичные частицы индивидуальных гидроксидов. При коагуляции из них формируется смесь агрегатов, каждый из которых содержит частицы одного сорта (уровень I). Этот вариант можно рассматривать в качестве предельного случая «несовместимых» ПГК, когда в системе практически нет взаимодействия.

2. При соосаждении формируются смешанные агрегаты, содержащие первичные частицы различных индивидуальных гидроксидов (уровень II). Нетрудно заметить, что при таком взаимодействии не происходит образование новых химических соединений, а входящие в состав смешанных агрегатов ПЧ удерживаются слабыми коагуляционными связями.

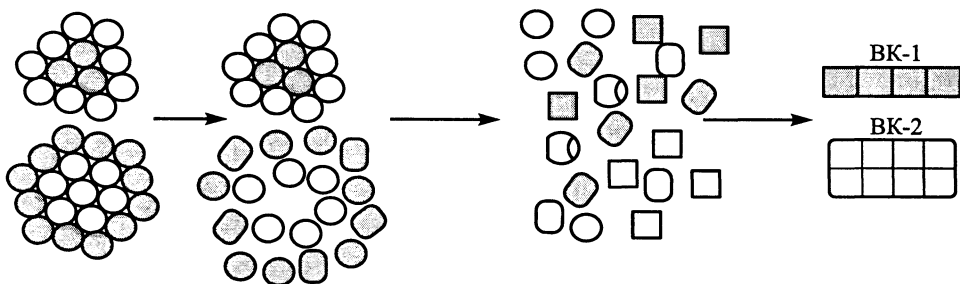
3. Осадки соосажденных гидроксидов состоят из первичных частиц, полимерная структура которых образована ПГК различных металлов (уровень III). Взаимодействие в таких системах более глубокое, и оно осуществляется на уровне ПГК.

4. Взаимодействие осуществляется путем образования на стадии поликонденсации акваионов смешанных (гетерополиядерных) гидроксокомплекс-

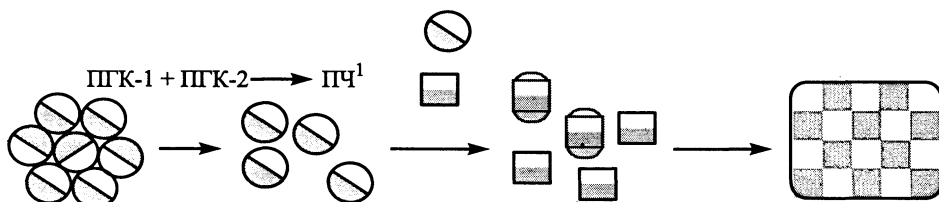
### I. Отсутствие взаимодействия



### II. Формирование смешанных агрегатов, содержащих первичные частицы индивидуальных гидроксидов



### III. Взаимодействие на уровне ПГК с образованием первичных частиц нового состава



### IV. Взаимодействие на стадии поликонденсации с образованием гетероядерных гидроксокомплексов

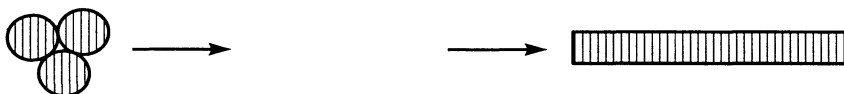
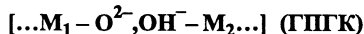


Рис. 57. Схематическое изображение уровней взаимодействия между компонентами при соосаждении гидроксидов и последующем старении.

сов, из которых далее формируются первичные частицы осадков (уровень IV). В таких системах достигается наивысшая степень гомогенизации, а взаимодействие осуществляется на молекулярном уровне.

Не вызывает сомнения, что представленная классификация носит несколько идеализированный характер, поскольку она оперирует предельными вариантами различных взаимодействий. В реальных системах в зависимости от химической природы и соотношения компонентов могут реализоваться одновременно сразу несколько вариантов.

Проиллюстрируем предлагаемую классификацию на примере некоторых бинарных систем, для которых выше были рассмотрены индивидуальные свойства составляющих их гидроксидов [9, 157, 158].

#### 6.4.2.1. Аморфные гидроксиды Al(III) – Fe(III) и Cr(III) – Fe(III)

В процессе поликонденсации акваионов Al(III), Cr(III) и Fe(III) образуются ПГК, отличающиеся друг от друга по структуре и химическому составу. Так ПГК Al(III) и Cr(III) содержат фрагменты, характерные для слоистых «байеритоподобных» структур (шестичленные кольца  $[\text{MeO}_6]$  – октаэдров), тогда как ПГК Fe(III) состоят из групп, близких в структурном отношении к оксигидроксидам. Это позволяет сформулировать гипотезу о структурной «несовместимости» ПГК Al(III) или Cr(III) с ПГК Fe(III) и «совместимости» ПГК Al(III) и Cr(III). Действительно, методом ЯМР показано, что в смешанных растворах солей Al(III)–Fe(III) процессы поликонденсации каждого из компонентов идут практически независимо друг от друга. В смешанных растворах для каждого из компонентов образуются те же промежуточные ПГК, что и в индивидуальных растворах. Частицы золя гидроксида железа не захватывают ионы Al(III), и наоборот.

Таким образом, можно было ожидать, что соосажденные гидроксиды Al(III)–Fe(III) подпадают под первый уровень классификации. Однако оказалось, что даже в структурно «несовместимых» системах наблюдается взаимное влияние компонентов на процессы формирования гидроксидов. В зависимости от мольного отношения Al : Fe существуют две области различного взаимного влияния компонентов на процессы поликонденсации и коагуляции:

Al : Fe > 1. Акваионы Al(III), присутствующие в растворе в избытке, стабилизируют частицы золя гидроксида Fe(III). Коагуляция начинается только после того, как большая часть Al(III) свяжется в частицах золя гидроксида Al(III). В этой области взаимодействие соосаждаемых компонентов осуществляется на уровне первичных частиц индивидуальных гидроксидов Al(III) и Fe(III) в пределах образованных ими смешанных агрегатов (уровень II). Состав смешанных агрегатов соответствует отношению соосаждаемых металлов в исходных растворах, но характеризуется избытком алюминия.

Al : Fe ≤ 1. В этом случае золь гидроксида железа не стабилизирован и начинает коагулировать еще до начала поликонденсации акваионов Al(III). В этом случае в осадок выпадают агрегаты, состоящие в значительной степени из первичных частиц индивидуальных гидроксидов (уровень I).

Ближние закономерности наблюдаются при поликонденсации в смешанных растворах Fe(III)–Cr(III). В этом случае также при соосаждении из раствора смеси солей образуются индивидуальные первичные полимерные частицы гидроксидов железа и хрома. Осадки состоят из смешанных агрегатов первичных частиц двух типов: на основе гидроксида Cr(III), захватившего какое-то количество первичных частиц гидроксида Fe(III), и наоборот.

#### 6.4.2.2. Аморфные гидроксиды Al(III)–Cr(III)

При поликонденсации акваионов в смешанных растворах Al(III)–Cr(III) взаимодействие между компонентами может осуществляться на уровне ПГК. Поскольку, как было показано выше, при поликонденсации Al(III) формиру-



ются, по крайней мере два «ключевых» ПГК алюминия, одна из которых несовместима с ПГК Cr(III), то взаимодействие носит ограниченный характер. При коагуляции в осадок выпадают смешанные частицы двух типов:

полимерная структура одних состоит только из ПГК Al(III),  
для других – из ПГК Al(III) и ПГК Cr(III).

Соотношение между этими частицами зависит от соотношения компонентов в растворе. Таким образом, взаимодействие в данной системе описывается I и III уровнями классификации.

#### 6.4.2.3. Соосажденные гидроксиды Me(II)–Me(III)

Во многих системах гидроксидов двухвалентного металла с трехвалентным уже в момент соосаждения формируются кристаллические слоистые смешанные гидроксиды с общей формулой [136]

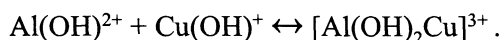


где Me(II) = Mg, Ni, Zn, Cu ..., Me(III) = Al, Fe, Cr ...,  $\text{A}^{n-} = \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$ , осадитель =  $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaOH}, \text{NH}_4\text{OH}$ .

Получаемые продукты имеют кристаллическую структуру, сходную с природным минералом *гидроталькитом*, поэтому образующиеся продукты взаимодействия часто называют *гидроталькитоподобными* соединениями.

Закономерности формирования соединений данного типа рассмотрим на достаточно простых составах, когда Me(III) – это Al(III), а Me(II) – Zn(II), Mg(II), Co(II), Cu(II). Исследования процессов поликонденсации акваионов в смешанных растворах солей методом ЯМР показали, что в большинстве случаев выполняются следующие закономерности [158]:

1. На начальных этапах процессов поликонденсации аквакатионов из них формируются лабильные мооядерные смешанные комплексы Al(III)–Me(II):



2. Эти комплексы в формировании осадков не принимают участие, поскольку в дальнейшем они перестраиваются в другие формы комплексов. Поэтому их роль сводится в целом к изменению процессов поликонденсации акваионов Al(III) вследствие промежуточного взаимодействия между продуктами гидролиза акваионов Al(III) и Me(II).

3. На стадиях, предшествующих образованию осадков гидроксидов, в растворах формируются комплексы  $\text{Al}_{13}$  и  $\text{Al}_7$ , а для некоторых систем гетерополиядерные гидроксокомплексы:  $\text{Al}_7\text{--Cu(II)}$  или  $\text{Al}_7\text{--Mg(II)}$ . (Причем взаимодействие между комплексом  $\text{Al}_{13}$  и продуктами гидролиза акваионов Me(II) не обнаружено.)

4. В смешанных растворах солей существует предельное отношение Me(II)/Al(III), выше которого в процессе поликонденсации подавляется образование комплекса  $\text{Al}_{13}$  или изменяется природа гетерополиядерных гидроксокомплексов  $\text{Al}_p\text{--Me(II)}$ .

Таблица 9. Фазовый состав соосажденных гидроксидов Zn(II) – Al(III) [117]

Характеристика осадков	Соотношение Al(III) : Zn(II) в растворах		
	4 : 1	2 : 1	1 : 2
	Фаза		
Свежеосажденные	I + II + PA I – $\text{ZnAl}_2(\text{OH})_8$ II – $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_{7-x}(\text{NO}_3)_x$ PA – рентгеноаморфная фаза гидроксида Al(III)	I + II + PA	II
Старевшие pH 7,5, $t = 80^\circ\text{C}$ , 6 ч	III – $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ III – $\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ БА – $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ БА + II	II

5. Осадки гидроксидов формируются преимущественно путем агрегации между собой ПГК Al(III) и гетерополиядерных гидроксокомплексов  $\text{Al}_7\text{--Me(II)}$  без заметного накопления в растворах первичных частиц.

В целом соосажденные гидроксиды Me(II)–Al(III) представляют собой многофазную систему. В качестве примера, подтверждающего это утверждение, в табл. 9 приведен фазовый состав соосажденной гидроксидной системы Zn(II)–Al(III) [115, 117, 118]. В данной системе обнаружено образование нескольких гидроксоалюминатов двухвалентных металлов, различающихся химическим составом и типом кристаллической структуры:

соединение I байеритоподобной структуры с предельным составом  $\text{ZnAl}_2(\text{OH})_8$ ,

соединения II и III бруситоподобной структуры:  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_{7-x}(\text{NO}_3)_x$  и  $\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ .

Фазовый состав осадков зависит от комплекса взаимосвязанных факторов. Однако при заданных условиях осаждения (pH, температура) определяющая роль в формировании фазового состава принадлежит исходному соотношению катионов в растворах и природе образующихся при поликонденсации ПГК Al(III).

Детальный механизм взаимодействия компонентов при соосаждении гидроксидов Me(II)–Me(III) недостаточно ясен. Из приведенных выше данных по исследованию процессов поликонденсации в смешанных растворах можно было бы предположить, что взаимодействие осуществляется с образованием гетероатомных ПГК (IV уровень). Однако экспериментально образование таких комплексов доказано только для систем Al(III)–Cu(II) и Al(III)–Mg(II). Наличие такого взаимодействия в растворах, по-видимому, является причиной выпадения в осадок магния и меди при значениях pH, более низких, чем pH начала образования их индивидуальных гидроксидов. Однако доля связывания алюминия в гетероатомные ПГК невелика, а для систем Al(III)–Zn(II) и Al(III)–Co(II) образование таких комплексов вообще не обнаружено. Кроме того, структура гетероатомных ПГК существенно отличается от структуры получаемых гидроксоалюминатов. Это все указывает на то, что в процессе соосаждения в системе протекают определенные, пока не достаточно ясные про-

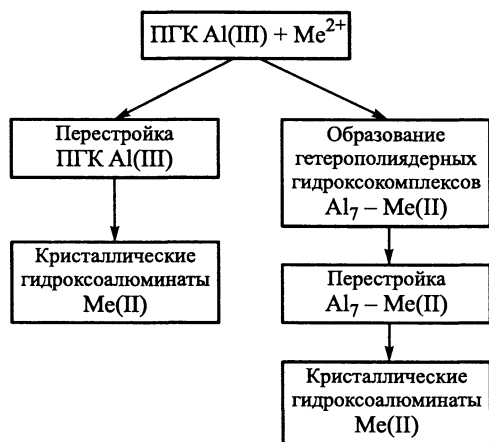


Рис. 58. Схематическое изображение процессов взаимодействия при сосаждении гидроксидов  $\text{Me(II)}-\text{Al(III)}$ .

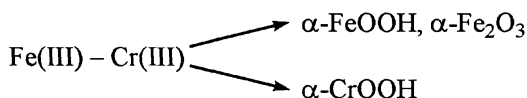
цессы перестройки ПГК, приводящие к формированию кристаллических бинарных гидроксидных соединений. По этой причине процесс взаимодействия при сосаждении гидроксидов можно представить следующей общей схемой (рис. 58).

### 6.4.3. Особенности старения бинарных осадков

В процессе старения сосажденных гидроксидов происходят [9, 52, 157, 158]:

- частичная кристаллизация в объеме ПЧ, при этом может наблюдаться их частичная дегидратация;
- распад смешанных агрегатов;
- избирательное взаимодействие частиц одинаковой химической природы и структуры между собой с образованием и ростом вторичных кристаллов (ВК) по «механизму ориентированного наращивания».

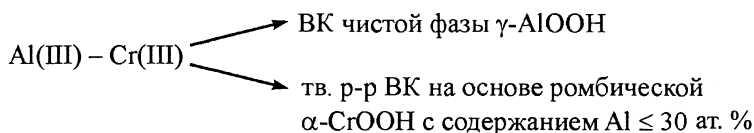
При этом в случае «несовместимых» систем, как, например, для систем  $\text{Al(III)}-\text{Fe(III)}$  и  $\text{Cr(III)}-\text{Fe(III)}$  формируется механическая смесь ВК чистых гидроксидов или оксидов.



Поскольку закономерности кристаллизации индивидуальных гидроксидов железа и хрома по-разному зависят от pH и температуры старения, то влияние этих параметров на изменение величины удельной поверхности достаточно сложно и в значительной степени зависит от соотношения компонентов в осадках. Несмотря на это, в литературе отмечается, что даже при отсутствии взаимодействия в таких системах процесс взаимного влияния компонентов все-таки проявляется в изменении скоростей старения индивидуальных гидроксидов. Скорость кристаллизации относительно легкокристаллизующихся гидроксидов, например гидроксида железа, понижается, а труднокристаллизующегося, гидроксида хрома – повышается. Наблюдается своеобразная «синхронизация» скоростей кристаллизации.

В «совместимых» системах в процессе старения в общем случае может формироваться механическая смесь ВК как индивидуальных, так и смешан-

ных гидроксидов на основе ПЧ нового сорта, как это наблюдается для системы  $\text{Al(III)}-\text{Cr(III)}$ :



Старение в системах сосажденных гидроксидов  $\text{Me(II)}-\text{Me(III)}$ , в которых как было показано выше, на стадии образования осадков наблюдается образование смешанных гидроксидных соединений переменного или постоянного состава, сопровождается укрупнением размера частиц бинарных гидроксидных соединений и совершенствованием их структуры. Для систем на основе алюминатов наблюдается также частичная дегидратация соединения I с образованием гидратированной шпинелеподобной фазы (см. табл. 9). Здесь важно также отметить, что скорости кристаллизации продуктов взаимодействия имеют промежуточные значения по сравнению со скоростями кристаллизации индивидуальных гидроксидов. Так, например, скорость кристаллизации в системе  $\text{Al(III)}-\text{Zn(II)}$  при старении в одинаковых условиях увеличивается в ряду [117]:

Гидроксид  $\text{Al(III)} < \text{Гидроксоалюминаты Zn(II)} < \text{Гидроксид Zn(II)}$ .

## 6.5. Золь-гель-химия получения смешанных оксидов

Изложение материала по приготовлению катализаторов методами осаждения и сосаждения будет неполным, если не рассмотреть синтез многокомпонентных систем золь-гель-методом. Изначально золь-гель-метод применялся при приготовлении смешанных оксидных систем для получения стекол, покрытий и других керамических материалов [148]. Первые обзоры на эту тему были написаны еще примерно двадцать пять лет назад [159]. Ниже приведены только некоторые многокомпонентные системы из многочисленных стекол и керамики, описанные в литературе, представляющие интерес для катализа и приготовленные с использованием золь-гель-метода:

- Бинарные оксиды:  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  и др.
- Тройные и многокомпонентные оксиды:  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$  и др.

Здесь важно помнить, что, в то время как желательные свойства конечных золь-гель-продуктов очень различны, например плотная керамика против пористых каталитических материалов, синтез как стекол, так и каталитических материалов по данному методу основан на подобных стратегических подходах.

Важной особенностью при синтезе многокомпонентной системы является то, что два или более предшественников могут находиться в различных стадиях гидролиза, приводя к драматическому увеличению в числе возможных реакций гидролиза и конденсации. Хотя управление скоростями гидроли-

за и конденсации остается важным параметром в случае многокомпонентных систем, на возможность такого управления накладываются различия в реакционной способности предшественников. Относительная реакционная способность предшественников – это ключевой параметр в смешанных оксидных системах, потому что он может использоваться для управления степенью гомогенности системы [148, 160]. На качественном уровне естественно ожидать, что более реактивный предшественник будет гидролизаться и конденсироваться первым. Менее реактивный предшественник вступает в реакцию позже, инкапсулируя или покрывая продукты конденсации более реактивного предшественника, что приведет к формированию сегрегированного (разделенного) продукта. С другой стороны, когда реакционные способности предшественника равномерно согласованы, можно ожидать, что разовьется сетка гомогенно смешанного геля. В этом случае гетероатомные связи  $M-O-M'$  имеют потенциальные возможности формироваться при низкой температуре, и это будет являться характеристикой хорошо гомогенизированного образца. Но при этом важно обратить внимание на тот факт, что гомогенное смешивание – не всегда желательный результат многокомпонентного золь–гель-приготовления каталитических систем. Очевидно, это необходимо при получении катализаторов, представляющих собой после стадии термообработки стехиометрические сложные оксиды или твердые растворы. Для получения нанесенных оксидных катализаторов такое взаимодействие на стадии гидролиза и конденсации представляется не всегда обязательным. Однако и здесь различия в реакционной способности предшественников могут сказаться на текстурных характеристиках получаемого носителя и дисперсности нанесенного оксида.

Несмотря на отмеченные выше трудности, золь–гель-химия обеспечивает несколько химических подходов, позволяющих преодолеть влияние различия реакционной способности предшественника и обеспечить смешивание компонентов на уровне, близком к молекулярному. Из-за недостатка места мы здесь не будем останавливаться на деталях синтеза таких систем и экспериментальных доказательствах образования гетероатомных связей в многокомпонентных гелях, а только перечислим эти подходы. Все они могут быть сгруппированы в четыре широких группы [148]:

1. Для большинства металлических атомов существует больше, чем один предшественник алкоголята. И в зависимости от строения и длины алкильной группы реакционная способность к гидролизу может существенно различаться. Выше, в разделе 6.2.4, эти различия в скоростях гидролиза были приведены для алкоксидов кремния. В этой связи, используя для каждого компонента смешиваемых металлов свой определенный алкоксид, можно значительно уменьшить несогласованную реакционную способность.

2. Проведение предварительного гидролиза менее реакционноспособного предшественника (обычно это кремниевый алкогольат). В этом случае сначала к одному компоненту будущей смеси добавляют определенное количество воды, проводя при этом его частичный гидролиз, а затем добавляется

алкоксид второго компонента и проводится окончательное гелеобразование. Свойства получаемого продукта очень сильно зависят от условий проведения предгидролиза: концентрации алкоксида, pH раствора, количества добавляемой воды, температуры, и поэтому для каждой смешиваемой композиции условия подбираются индивидуально.

3. Снижение скорости гидролиза более реактивного предшественника путем замещения алкокси-групп различными лигандами. Методика известна под названием «химическая модификация» [161]. Особенно часто этот подход использовался, чтобы управлять кинетикой приготовления однокомпонентных оксидов. Обычные модификаторы – уксусная кислота и ацетилацетон.

4. Скорости всех реакций могут быть понижены изменением некоторых технологических условий синтеза. Это может быть достигнуто очень медленным добавлением гидролитической воды или понижением температуры синтеза.

## 7. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ

За небольшим исключением активными в каталитических процессах являются не гидроксиды или соли, а оксиды металлов или собственно металлы, которые получают при последующей термической обработке соответствующих исходных веществ. В целом термическая обработка является заключительной стадией при получении катализаторов различными методами, в том числе и рассмотренным выше методом осаждения. Именно на этой стадии завершается формирование фазового состава и текстуры пористого твердого тела. Поэтому условия термообработки, наиболее важными из которых являются температура, продолжительность и состав газовой среды, оказывают значительное влияние на свойства получаемых катализаторов и носителей. Однако одним из важнейших достижений в области развития научных основ приготовления на современном этапе является установление наличия во многих случаях тесной генетической связи между свойствами конечных и исходных продуктов. По этой причине, рассматривая роль условий термообработки в процессе формирования катализаторов, мы в обязательном порядке должны увязывать это влияние с предисторией получения и свойствами исходных веществ.

В процессе термической обработки катализаторов могут протекать следующие физико-химические процессы [162]:

1. Термическое разложение исходных или промежуточных веществ.
2. Спекание пористых твердых тел.
3. Полиморфные превращения.
4. Твердофазные взаимодействия в случае многокомпонентных систем.
5. Восстановление, если активным компонентом является металл.

За исключением процесса спекания, эти процессы относятся к классу топохимических реакций. *Топохимическими реакциями* называются реакции, протекающие на границе раздела фаз и состоящие из двух стадий: собственно химической стадии и стадии образования новой фазы продукта. Последняя стадия, как мы уже знаем, состоит из стадии образования зародыша новой фазы и стадии роста зародышей.

Все перечисленные выше процессы являются общими для всех методов приготовления катализаторов, однако некоторая специфика их протекания наблюдается для катализаторов, полученных методами нанесения. Поэтому в

разделе 9.5 будут дополнительно рассмотрены особенности физико-химических процессов, протекающих в процессе термообработки катализаторов, полученных этими методами.

## **7.1. Закономерности формирования фазового состава и текстуры при термическом разложении солей и гидроксидов**

### **7.1.1. Формирование фазового состава**

**Термическое разложение** – это типичная топохимическая реакция, когда одним из продуктов реакции является газообразное вещество, и в общем случае описывается схемой:  $A_{\text{тв}} \rightarrow B_{\text{тв}} + C_{\text{газ}}$ .

Для управления процессом формирования фазового состава катализатора при термическом разложении необходимо знать:

температуру начала и завершения процесса разложения;

протекает ли реакция в одну стадию или имеются промежуточные стадии;

как зависят фазовые превращения от условий процесса – скорости нагрева, состава газовой среды и др.

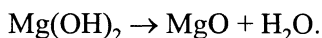
Одним из широко распространенных методов для изучения генезиса фазового состава катализатора в процессе термического разложения является метод дифференциального термического анализа (DTA), который в сочетании с другими структурными и спектральными методами позволяет получать ответы на поставленные выше вопросы.

В зависимости от природы исходных веществ можно выделить следующие реакции, которые могут протекать при синтезе катализаторов:

#### **I. Разложение индивидуальных соединений.**

##### **1. Прямое термическое разложение.**

Оно происходит при дегидратации ряда гидроксидов и безводных солей:



Следует особенно подчеркнуть, что структура получаемого при разложении оксида может однозначно определяться фазовым составом исходного гидроксида. Классическим примером такой зависимости является неоднократно уже упоминавшийся выше процесс формирования оксидов алюминия из соответствующих гидроксидов. На рис. 59 приведены типичные дериватограммы гиббсита и бёмита после удаления из них в процессе мягкой сушки физически адсорбированной воды. Процесс дегидратации характеризуется наличием эндотермических эффектов на кривых DTA, сопровождающихся потерями веса на кривых TGA. Процесс разложения гиббсита зависит от размера частиц образца. Наличие небольшого дополнительного эндоэффекта ( $T_{\text{мин}} \approx 230^\circ\text{C}$ ) при разложении крупнозернистого гиббсита связано с образованием внутри объема крупных частиц бёмита, дегидратация которого протекает при  $550^\circ\text{C}$ , что примерно на  $270^\circ\text{C}$  выше, чем дегидратация гиббсита ( $T_{\text{мин}} \approx 280^\circ\text{C}$ ).

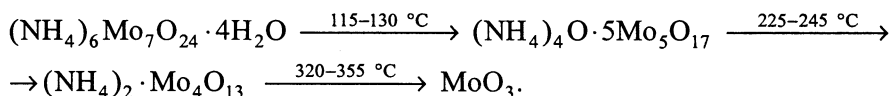


## 2. Разложение через промежуточные стадии.

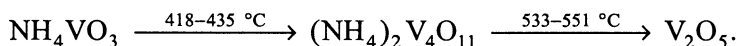
Термическое разложение некоторых гидроксидов, например гидроксида лантана, осуществляется в две стадии:



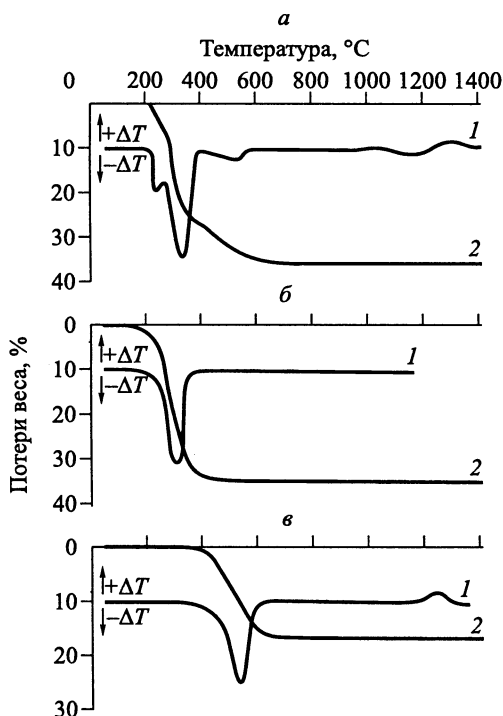
Процесс формирования триоксида молибдена  $\text{MoO}_3$  при разложении парамolibдата аммония, который очень часто используется в качестве исходного вещества при синтезе катализаторов на основе оксидов молибдена, протекает через полимолибдаты:



Аналогично через промежуточные стадии протекает разложение на воздухе метаванадата аммония при образовании пентаоксида ванадия:



В индивидуальном виде оксиды молибдена и ванадия в качестве компонентов катализаторов практически не используются. Однако при формировании на их основе многокомпонентных систем возможно протекание реакций твердофазного взаимодействия не с чистыми оксидами, а с промежуточными фазами их предшественников.



В тех случаях, когда термообработке подвергаются кристаллогидраты солей, процессу разложения предшествует стадия дегидратации, которая в свою очередь в зависимости от содержания кристаллизационной воды может также протекать ступенчато, иногда с образованием промежуточных рентгеноаморфных продуктов. Примером такого многостадийного процесса является разложение кристаллического  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : на первой стадии происходит потеря воды до остаточного содержания 0,2 моля на моль  $\text{MgO}$  с появлением

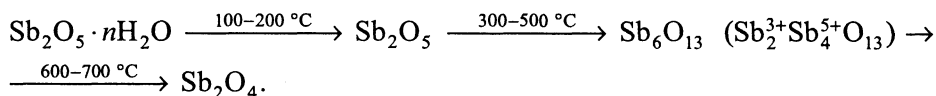
Рис. 59. Кривые дифференциально-термического (DTA, 1) и термогравиметрического анализа (TGA, 2) гиббсита (а, б) и бёмита (в).

а – d = 139 мкм, б – d = 0,50 мкм.

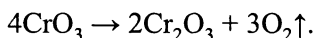
рентгеноаморфного гидрокарбоната, на второй – удаление углекислого газа в достаточно узкой температурной области ( $\approx 350^\circ\text{C}$ ) и на третьей – формирование при более высокой температуре хорошо окристаллизованного безводного  $\text{MgO}$ . В отличие от этого разложение синтетического магнезита  $\text{MgCO}_3$  начинается при  $500^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $800^\circ\text{C}$ .

### 3. Разложение с изменением валентности.

Образующиеся при термическом разложении оксиды могут претерпевать окислительно-восстановительные превращения. Так, при термообработке на воздухе гидратированный пентаоксид сурьмы может восстанавливаться по схеме



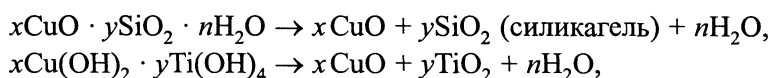
Хромовый ангидрид, достаточно часто используемый при приготовлении хромосодержащих оксидных катализаторов, также при нагревании выше  $250^\circ\text{C}$  разлагается с образованием оксида хрома(III) и кислорода:



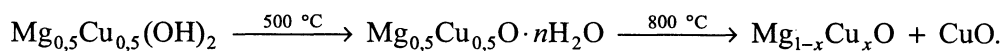
Восстановление образующихся при разложении оксидов может происходить и за счет выделяющегося газа, например, аммиака при термообработке аммонийных солей или оксида углерода при разложении оксалатов. Степень восстановления в этом случае зависит от условий термообработки: в бескислородной среде возрастает с повышением температуры, а в окислительной проходит через максимум.

## II. Разложение бинарных соединений.

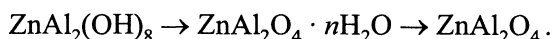
1. При термообработке бинарных гидроксидных соединений переменного состава возможен распад на индивидуальные оксиды:



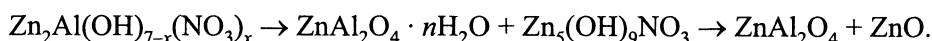
или на оксид одного из компонентов и твердый раствор:



2. Разложение стехиометрических соединений без распада на индивидуальные оксиды [118]:



3. Разложение стехиометрических соединений с выделением избытка оксида:



В соответствии с правилом химического равновесия, для реакций термического разложения характерна высокая чувствительность скорости процесса

к парциальному давлению газообразных продуктов реакции. С уменьшением парциального давления при проведении процесса в токе инертного газа или в вакууме наблюдается:

- уменьшение энергии активации процесса разложения;
- снижение температуры начала процесса разложения;
- снижение температуры кристаллизации образующихся фаз.

### 7.1.2. Формирование поверхности оксидных катализаторов при термическом разложении

Анализ многочисленных исследований показывает, что в зависимости от природы исходных и конечных веществ, фазовых превращений, происходящих при разложении, характер изменения величины удельной поверхности можно схематически изобразить в виде трех кривых, приведенных на рис. 60 [67]:

1. Поверхность может непрерывно уменьшаться (см. рис. 60, 1), как это наблюдается при разложении гидроксида железа.

2. Величина поверхности может долго сохраняться постоянной вплоть до начала процесса спекания оксида (см. рис. 60, 2). Таким образом изменяется поверхность при прокаливании силикагеля, бёмита и псевдобёмита.

3. Зависимость величины поверхности от температуры может носить более сложный экстремальный характер (см. рис. 60, 3). Сначала в процессе разложения гидроксида удельная поверхность резко увеличивается, затем в некотором интервале температур она может оставаться постоянной, а затем начинает уменьшаться. Подобный характер изменения поверхности наблюда-

ется при разложении байерита, гидроксидов магния, кадмия, цинка, марганца, никеля, хрома и др.; органических солей многих элементов: оксалатов, формиатов и карбонатов.

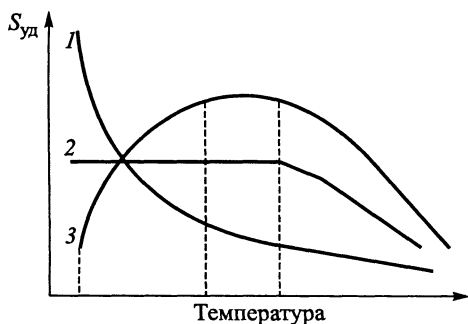


Рис. 60. Схематическое изображение зависимости величины удельной поверхности от температуры прокаливания при разложении различных веществ.

1–3 см. в тексте.

### 7.1.3. Факторы, влияющие на формирование удельной поверхности при термическом разложении

Формирование удельной поверхности в процессе термического разложения определяется физико-химическими свойствами разлагаемого вещества и условиями термообработки.

### 7.1.3.1. Физико-химическая природа исходных веществ

- При отсутствии фазовых превращений  $S_{уд}$  не меняется вплоть до начала спекания ( $\text{SiO}_2$ ).

- При наличии фазовых превращений величина  $S_{уд}$  определяется природой исходных и конечных продуктов. При этом существенно, подвергаются ли термической обработке аморфные или кристаллические исходные вещества; гидроксиды, кристаллогидраты или безводные соли, и происходит ли изменение плотности вещества.

- Пористая структура исходного вещества. Обычно тонкопористая структура менее термостойка, нежели крупнопористая.

В процессе термической обработки *аморфных гидроксидов* реализуются следующие стадии превращения [9, 52]:

1. Дегидратация ПЧ с сохранением их размеров.
2. Частичная кристаллизация оксидов в объеме ПЧ.
3. Срастание высокодисперсных частиц с образованием крупных кристаллов ВК.
4. Спекание.

В этой связи характер изменения удельной поверхности существенным образом зависит от плотности упаковки аморфных агрегатов гидроксидов. Характер изменения поверхности рыхлых агрегатов описывается кривой 2 на рис. 60. Экспериментально на примере ряда аморфных систем показано, что до начала процесса образования ВК оксидов и спекания удельная поверхность, несмотря на протекающие процессы дегидратации аморфных ПЧ гидроксидов и образования кристаллических ПЧ оксидов, сохраняются приблизительно постоянными. Экстремальная зависимость удельной поверхности от температуры прокаливания (кривая 3 на рис. 60) типична для плотно упакованных агрегатов.

Схема процессов, протекающих при термическом разложении кристаллических веществ, приведена на рис. 61 [67].

Текстурные изменения при таких превращениях могут быть оценены по изменению  $\Delta V$  удельных объемов исходных и конечных продуктов, которые



Рис. 61. Схема разложения кристаллических веществ.

определяются молекулярным весом и плотностью и описываются достаточно простым уравнением

$$\Delta V = (\alpha M_A / (\rho_A M_B)) - (1 / \rho_B),$$

где  $M_{A,B}$  и  $\rho_{A,B}$  – молекулярная масса и истинная плотность исходного вещества и продукта – оксида соответственно;  $\alpha$  – коэффициент стехиометрии в уравнении реакции  $\alpha A \rightarrow B + C\uparrow$ .

Если при превращении исходного вещества в оксид существенного изменения плотности не происходит, а величина  $\Delta V$  мала, то и величина поверхности существенно не изменяется. В этом случае величина поверхности оксида однозначно определяется величиной поверхности исходного вещества и регулирование ее должно осуществляться на *стадии получения* исходного вещества.

В противоположном случае, когда разница плотностей между исходным веществом и оксидом и соответственно расчетная величина  $\Delta V$  велики, конечный продукт будет высокодисперсным и, следовательно, в отсутствие спекания будет обладать развитой поверхностью. Поскольку в этом случае величина кристалликов оксида, образующегося при терморазложении, не зависит от дисперсности исходного вещества, то величина поверхности оксида будет определяться только его плотностью и условиями прокаливания. Следовательно, можно готовить хорошо окристаллизованное исходное вещество в удобном для технологической обработки виде и затем, варьируя условия прокаливания, получать оксид с заданной поверхностью.

Высказанные выше соображения неоднократно проверялись экспериментально на примере формирования различных гидроксидов. Некоторые экспериментальные литературные данные приведены в табл. 10. Из этих данных следует, что для получения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с высокой удельной поверхностью

Таблица 10. Примеры экспериментальных данных влияния природы исходных веществ на изменение величины поверхности при термическом разложении [67]

Исходное соединение	Оксид	$\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_2$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /г	$S$ , м <sup>2</sup> /г		$S_2/S_1$	$d$ , нм
					1	2		
ПБ	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,7	3,4	0,17	225	245	1,1	7
ПБ	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,7	3,4	0,17	313	320	1,0	5
Бёмит	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,0	3,4	0,06	125	160	1,3	11
БА	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,4	3,4	0,22	10	400	40	4,4
Аморфный гидроксид Al(III)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,8	3,4	0,55	1	230	230	8
$\text{Mg(OH)}_2$	MgO	2,4	3,6	0,32	30	300	10	5,6
					20	180	9	8,2
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	MgO	1,8	3,6	1,54	1	200	200	8,4
$\text{Ni(OH)}_2$	NiO	3,7	7,4	0,22	10	160	16	5
					36	197	5	4,4
					154	180	1,2	4,8
$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4,3	5,2	0,25	20	100	5	11

необходимо на стадии получения осадка гидроксида получать высокодисперсный псевдобёмит. Напротив, для получения  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с высокой удельной поверхностью можно использовать и грубодисперсный байерит.

### 7.1.3.2. Условия термообработки

1. *Состав газовой среды.* Присутствие в газовой фазе продуктов разложения исходных веществ: водяного пара,  $\text{CO}_2$  или оксидов азота, — увеличивает скорость роста частиц оксида, что обуславливает снижение величины поверхности конечного продукта. Поэтому для получения катализаторов и адсорбентов с высокоразвитой поверхностью при термическом разложении исходных веществ необходимо обеспечить достаточно низкую концентрацию продуктов их разложения в окружающей газовой среде. Этого можно достигнуть проведением реакции терморазложения в вакууме или при достаточно высокой скорости газов, подаваемых для удаления продуктов реакции. В целом в зависимости от состава газовой среды, в которой проводят термическое разложение, удельная поверхность оксидов уменьшается в следующем ряду:  $S(\text{вакуум}) > S(\text{ток воздуха}) > S(\text{на воздухе}) > S(\text{в парах воды})$ .

2. *Температура нагрева.* Определяет завершение процесса разложения и начала процесса спекания.

3. *Продолжительность (скорость) нагрева.* Напрямую связана со скоростью отвода газовых продуктов из зоны реакции и их влиянием на формирование поверхности.

4. *Наличие посторонних примесей.* В большинстве случаев введение примесей в большей или меньшей степени снижает термическую устойчивость поверхности. Так, показано, что недостаточно тщательная отмывка осадков гидроксида железа от примесей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  снижает температуру образования кристаллического  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и формирования вторичных кристаллов на  $100^\circ\text{C}$ .

## 7.2. Физико-химические основы метода термохимической активации кристаллических веществ

Фазовые превращения кристаллических гидроксидов при их нагреве определяются особенностями протекания двух основных процессов: удалением ОН-групп и переходом кристаллической структуры гидроксида через аморфную фазу в кристаллическую структуру оксида. При обычных скоростях нагрева указанные процессы сопряжены. Поэтому на кривых ДТА имеются один или более эндотермических эффекта, сопровождающихся потерей веса, и отсутствуют экзоэффекты, обусловленные кристаллизацией оксидной фазы. При такой стандартной термообработке дегидратация технического гидрата глинозема – гиббсита, приводит к образованию малоактивной  $\chi$ -фазы оксида алюминия [50]. По этой причине, как известно, гиббсит для получения активных  $\gamma$ - и  $\eta$ -фаз оксидов алюминия подвергают перерастворению с последующим осаждением и получением в зависимости от условий псевдобёмита или байерита.

Однако отсутствие экзотермических эффектов на кривых ДТА вовсе не означает, что стадия кристаллизации отсутствует в принципе. Просто она накладывается на эндотермическую стадию дегидратации и маскируется последней. Оказалось, что эти стадии можно разнести по температурам, если проводить процессы дегидратации в условиях, далеких от равновесия. Одним из таких методов является термохимическая активация (ТХА) кристаллических гидроксидов [39]. В рамках данного метода дегидратация в неравновесных условиях обеспечивается:

- высокой скоростью нагрева ( $\geq 1000$  °/мин.) гранул гиббсита до температуры реакции;
- мягкими температурными условиями активации – температура в зоне реакции близка к температуре фазового превращения гидроксид–оксид;
- поддержанием на определенном уровне парциального давления паров воды в газовой фазе;
- быстрым охлаждением («закаливанием») продуктов активации до температуры окружающей среды.

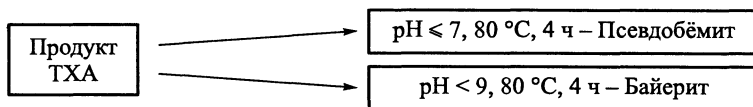
Образующиеся при этом продукты ТХА обладают высокой химической активностью. Так, например, удельные скорости растворения продуктов в кислотах на 2–3 порядка выше, чем исходного гиббсита. Это указывает на то, что увеличение реакционной способности обусловлено не только ростом удельной поверхности ( $\sim$  на порядок), но и изменением свойств самой твердой фазы. Образующиеся продукты являются аморфными; содержат 8–12 мас. % «структурной воды», что меньше, чем для бёмита  $\text{AlOOH}$ ; сохраняют слоистый характер исходного гидроксида и преимущественно октаэдрическое окружение катионов. Вместе с тем часть катионов находится в тетраэдрическом и не свойственном для алюминия пятикоординированном окружении по кислороду.

Таким образом, можно заключить, что *термохимическая активация твердых веществ – процесс извлечения в неравновесных условиях при нагревании из устойчивой кристаллической структуры некоторых ее элементов или замены их другими, не свойственными исходному веществу, с формированием метастабильных структур твердой фазы, обладающих повышенной энергией и реакционной способностью* [39].

Следует особо подчеркнуть, что продукт ТХА – это не просто промежуточное соединение реакции дегидратации, а новое качественное состояние вещества, которое можно сохранить длительное время, достаточное для практического использования.

Отличительные особенности этого продукта – его высокая химическая активность и способность гидратироваться с переходом в устойчивое кристаллическое состояние (рис. 62). При гидратации в нейтральной среде образуется псевдобёмит, а щелочной – байерит. На основании детального исследования процесса гидратации разработаны условия синтеза псевдобёмита различных дисперсности и морфологии, используемого в качестве связующего или в качестве полупродукта для получения различных пористых носителей и катализаторов на основе активного оксида алюминия [69].

♦ Гидратация в жидкой среде – получение экструдатов или сфер (закатывание)



♦ Окачивание порошка ТХА на дисковом (тарельчатом) грануляторе – получение сферического  $\text{Al}_2\text{O}_3$

– гидратация в парах воды ( $t, P, \tau$ ) → ПБ или бёмит

Рис. 62. Схема переработки продукта ТХА при регидратации в жидкой и паровоздушной средах.

Дополнительная механическая активация продукта ТХА позволяет проводить формовку сферических гранул методом окачивания на тарельчатом грануляторе. В этом случае гидратации в паровоздушной среде подвергаются уже сформованные гранулы. На данном принципе разработана технология получения сферического алюмооксидного катализатора для процесса Клауса [69, 163].

### 7.3. Спекание пористых тел

*Спекание пористых тел* – процессы переноса массы, приводящие к уменьшению площади поверхности и уплотнению [162].

Теоретические и экспериментальные аспекты спекания достаточно подробно исследовались в литературе применительно к термообработке спрессованных порошков при производстве керамики. Здесь мы коротко остановимся только на основных подходах, которые могут представлять интерес для приготовления катализаторов.

Спекание в зависимости от типа пористого тела можно разделить на несколько стадий. Но для основной массы катализаторов можно достаточно четко выделить две стадии (области).

Первая стадия (I) находится в области температур  $(0,3 \div 0,6)T_{\text{пл}}$ , К. Нетрудно заметить, что это близко к значениям температуры Хюттига, при которой наблюдается поверхностная подвижность атомов в кристаллической решетке. По этой причине спекание в этой области протекает по механизму поверхностной диффузии. При этом:

происходит уменьшение  $S_{\text{уд}}$ ,  
увеличение размера частиц  $d$  и радиуса пор,  
сохраняется постоянным объем пор  $V \sim \text{const}$ .

Вторая стадия (II) начинается при температурах  $> 0,6T_{\text{пл}}$ , К, т. е. при температурах выше температуры Таммана. По этой причине спекание в этой области протекает по механизму объемной диффузии и вязкопластического течения и сопровождается:

уменьшением  $S_{\text{уд}}$ ,  
увеличением размера частиц  $d$  и радиуса пор,  
уменьшением объема пор  $V$ ,  
увеличением прочности.



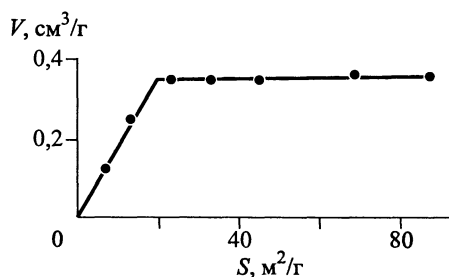


Рис. 63. Взаимосвязь между изменениями объема пор и удельной поверхности при термообработке CuO в токе воздуха [164].

На рис. 63 приведена иллюстрация взаимосвязи изменений величины поверхности и объема пор при термообработке на воздухе в интервале температур 110–900 °С оксида меди, полученного осаждением. На рисунке достаточно четко виден переход первой стадии во вторую, который, как было установлено, происходит при температуре примерно 650 °С.

**Факторы, способствующие ускорению спекания носителей и катализаторов:**

1. Температура.
2. Влажная среда.
3. Тонкопористая структура.
4. Наличие примесей.

Остановимся на рассмотрении второго пункта, поскольку термообработка в среде водяного пара в наибольшей степени ускоряет процессы спекания. Это связано с тем, что за счет адсорбции воды на поверхности открывается дополнительный путь диффузии через жидкую фазу.

Отрицательное влияние водяного пара иногда можно использовать и в положительных практических целях. Так, для получения  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с низкой удельной поверхностью прокаливание целесообразно проводить в токе водяного пара при температурах, не превышающих начала фазового перехода в высокотемпературные оксиды.

Наиболее интенсивно процесс спекания протекает в гидротермальных условиях. Так, способ гидротермального модифицирования позволяет получать силикагели с низкой удельной поверхностью и крупными порами (табл. 11).

Таблица 11. Влияние температуры гидротермальной обработки на текстурные характеристики силикагеля

Условия		Поверхность, м²/г	Объем пор, см³/г	Радиус пор, нм
Давление, $10^{-5}$ , Па	Температура, °С			
Исходный		415	0,94	4,5
15	200	126	0,84	13,0
50	250	32	0,82	50,0
60	260	26	0,85	65,0
80	270	23	0,87	75,0
100	295	18	0,81	90,0
105	315	8	0,63	157,5
285	360	2	0,63	650,0

Примечание. Продолжительность гидротермальной обработки 4 ч.

Получение такого же результата только прокалкой на воздухе требует значительно более высоких температур, причем очень чистый силикагель практически не спекается до температуры 1000 °С.

При изготовлении керамических веществ для ускорения процесса спекания используют специальные вещества *минерализаторы*, ускоряющие процесс спекания. Наличие минерализаторов в смеси приводит к образованию жидкой фазы при более низкой температуре, а это оказывает влияние на лимитирующую стадию – реакции в твердой фазе, ускоряет процесс диффузии и спекание.

В производстве керамики в качестве минерализаторов используют соединения бора, фтора, хлориды, щелочные оксиды и др. В этой связи наличие примесей в катализаторах, которые могут ускорять процессы спекания, должно тщательно контролироваться.

## 7.4. Полиморфные превращения

Ряд индивидуальных и двойных оксидов, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CoMoO}_4$ , которые могут существовать в нескольких кристаллических модификациях, в процессе термической обработки могут претерпевать полиморфные превращения.

*Полиморфные превращения относятся к топомхимическим реакциям, протекающим без изменения химического состава.*

Полиморфные превращения сопровождаются изменением текстурных характеристик образцов: как правило, наблюдается резкое уменьшение удельной поверхности и объема пор. Это указывает на то, что при таких превращениях резко увеличиваются скорости поверхностной и объемной диффузии катионов в кристаллической решетке. Так, при переходе анатаза в высокотемпературную модификацию рутила наблюдается резкое сокращение удельной поверхности (рис. 64).

Аналогично образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  из метастабильных модификаций оксида алюминия сопровождается пропорциональным сокращением удельной поверхности (рис. 65). Рассматривая изменение текстуры оксида алюминия в широком интервале температур прокаливания (600–1400 °С), в литературе выделяют три основные области изменения:

- 600–1000 °С – двукратное уменьшение поверхности при практически неизменном объеме пор, в этой области происходит спекание  $\gamma$ -фазы, образование при  $T > 800$  °С последовательно  $\delta$ - и  $\theta$ -фаз (см. рис.12);

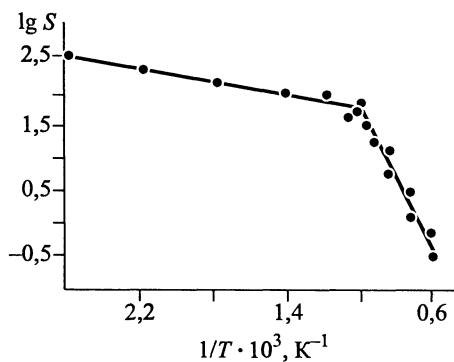


Рис. 64. Влияние температуры прокаливания на величину удельной поверхности диоксида титана.

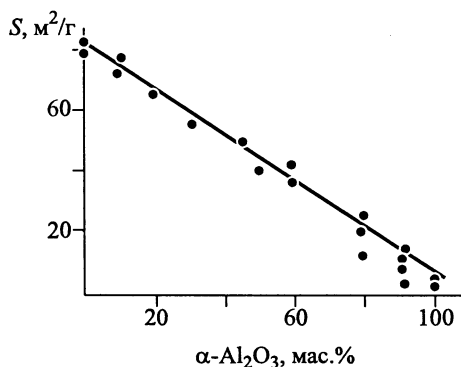


Рис. 65. Влияние содержания  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на величину удельной поверхности оксида алюминия.

- 1000–1150 °C – резкое, практически на порядок, сокращение поверхности и более чем двукратное – объема пор, связанное с образованием  $\alpha$ -фазы;
- 1200–1400 °C – незначительные изменения поверхности и объема пор.

Очевидно, что основное влияние на протекание полиморфных превращений оказывает температура обработки катализатора. В свете определяющего влияния термостабильности катализаторов на срок их службы в литературе описано громадное число исследований, направленных на повышение устойчивости метастабильных фаз с помощью введения различных термостабилизирующих добавок. Так, для оксида алюминия выявлен ряд добавок как повышающих, так и понижающих его термостабильность. К числу термостабилизирующих добавок относятся:

- оксиды щелочных металлов (Li, Na);
- оксиды щелочноземельных металлов (Mg);
- оксиды Ce, La, Si, Zr.

Причем положительное влияние этих добавок строго определяется их оптимальным содержанием и способом введения в носитель. Наилучший термостабилизирующий эффект в некоторых случаях удается получить при введении добавки на стадии получения гидроксида алюминия. В качестве примера влияния добавок оксида церия на образование  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на рис. 66 приведены зависимости содержания фазы корунда от температуры прокаливания и концентрации добавки [165]. На рис. 67 приведены зависимости относительного изменения удельной поверхности оксида алюминия без добавок и с добавками оксидов CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> при прокаливании при различных температурах [165]. Из рисунка видно, что наибольший стабилизирующий эффект добавок проявляется в области фазового перехода оксидов алюминия в фазу корунда.

К числу добавок, снижающих температуру фазовых переходов, относятся те же соединения минерализаторы, которые ускоряют процессы спекания: соединения

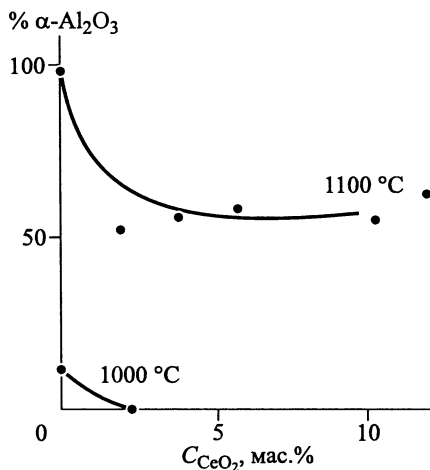
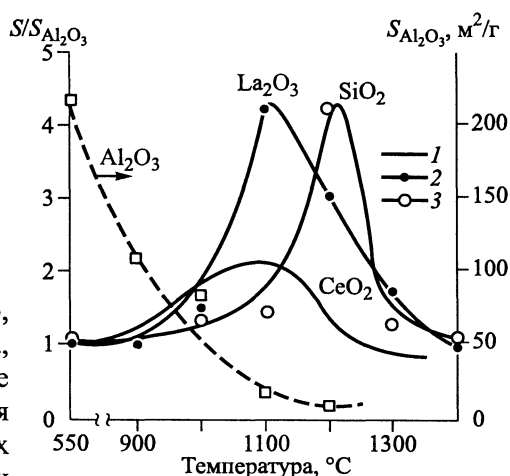


Рис. 66. Зависимость интегральной интенсивности линии  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d/n = 2,085$ ) от температуры прокаливания и содержания CeO<sub>2</sub>.

Рис. 67. Зависимость эффективности термостабилизирующего влияния различных добавок (1 – 2 %  $\text{CeO}_2$ , 2 – 4 %  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 3 – 2,5 %  $\text{SiO}_2$ ) на изменение относительной величины удельной поверхности от температуры прокаливания оксида алюминия.



бора, фтора, хлориды, а, кроме этого, оксиды  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ , металлы Pt, Pd, Ni. Нетрудно заметить, что данные оксиды и металлы зачастую являются активными компонентами некоторых катализаторов. Таким образом, сами компоненты катализатора могут способствовать ускорению процессов полиморфных превращений.

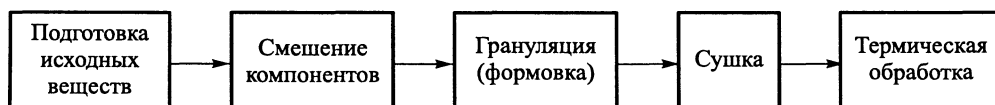
Механизмы повышения и понижения термостабильности оксида алюминия достаточно сложные и недостаточно изучены. Отметим только, что термостабилизирующую роль добавок оксида лантана связывают с образованием поверхностных твердых растворов  $\text{La}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ . Напротив, снижение стабильности в присутствии оксидов  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обусловлено тем фактом, что эти оксиды изоструктурны  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и по этой причине являются центрами кристаллизации для данной фазы. Причем характерно, что процесс полиморфного превращения оксида алюминия сопровождается образованием не чистой фазы корунда, а твердых растворов с оксидами хрома и железа.

Закономерности твердофазных реакций будут рассмотрены в главе 8, посвященной методу смешения.

## 8. ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ МЕХАНИЧЕСКОГО СМЕШЕНИЯ

### 8.1. Основные технологические стадии метода

Отсутствие или малое количество стоков и вредных выбросов – одно из важнейших требований, которому в настоящее время должна удовлетворять технология приготовления катализаторов. В значительной степени это требование выполняется при получении катализаторов методами механического смешения компонентов. Однако полностью экологически чистым метод механического смешения следует считать только в том случае, когда и исходные компоненты получают по безотходным технологиям. Технологическую схему получения катализаторов данными методами можно представить следующим образом [11, 135]:



Нетрудно заметить, что метод механического смешения достаточно прост в технологическом отношении и характеризуется меньшим количеством технологических стадий. Эта простота в сочетании с экологической чистотой явилась причиной того, что механическое смешение часто применяется в качестве альтернативы методам соосаждения или нанесения при синтезе как массивных, так и нанесенных двух и более компонентных катализаторов.

С помощью методов смешения готовят большое число различных промышленных катализаторов, в том числе:

- цинк-хроммедные и цинк-алюмомедные катализаторы синтеза метанола из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ;
- сульфатованадат-диатомитовый ( $\text{СВД} - \text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$ ) катализатор окисления  $\text{SO}_2$ ;
- нанесенный на оксид алюминия никелевый катализатор паровой конверсии углеводородных газов;
- алюмохромовый катализатор ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) дегидрирования низших парафинов;

- катализаторы глубокого окисления на основе смешанных оксидов со структурой перовскита  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_1\text{Me}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Me}_1$  – Sr, Ca, Ba...,  $\text{Me}_2$  – Mn, Co, Ni, Fe, Cu.

- ферритный  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ -катализатор дегидрирования этилбензола и олефинов;

- носители и катализаторы со структурой шпинели –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ...;

- носители и катализаторы на основе алюминатов кальция (содержащие цемент катализаторы) и др.

Стадия смешения компонентов является основной технологической стадией метода, поскольку в значительной мере условиями ее проведения определяются конечные свойства получаемого пористого материала. Основное требование к данной стадии – это достижение высокой степени гомогенизации смешиваемых компонентов. Не менее важной является стадия подготовки исходных веществ, которая сводится к их измельчению. Обычно требуются высокие степени измельчения, достигаемые в барабанных, шаровых и вибрационных мельницах. Смешение измельченных сыпучих материалов проводят в смесителях различных конструкций: барабанных, шнековых и др.

Различают сухой и мокрый способы смешения.

При **мокром способе** смешивают суспензии измельченных компонентов. Далее твердую композицию отделяют от жидкой среды с помощью различных приемов: методами отжима на прессах, фильтрации, упаривания, распылительной сушки. После этого проводят пластификацию влажной пасты и формование катализатора методом экструзии. При мокром смешении удастся получить достаточно однородную контактную массу, однако реализация такого варианта в промышленном масштабе сопряжена с очевидными трудностями, связанными с удалением жидкой фазы.

При **сухом способе** смешения очень трудно добиться равномерного распределения компонентов, хотя в технологическом плане этот способ наиболее простой. В таком случае часто стадию смешения совмещают со стадией тонкого размола компонентов. Формование полученных порошков осуществляют методом таблетирования или экструзии. В обоих случаях для получения прочных гранул в смесь вводят специальные связующие добавки, а полученную массу увлажняют.

## 8.2. Механизм твердофазного взаимодействия между оксидами

Катализаторы, полученные методом механического смешения, по характеру процессов формирования в них активных компонентов условно можно разделить на две группы. К первой следует отнести катализаторы, когда взаимодействие между компонентами не требуется или оно носит вспомогательную роль. Это случай получения нанесенных катализаторов методом смешения. Здесь из предшественников смешиваемых компонентов параллельно формируются носитель и нанесенная активная фаза. Задача в управлении синтезом таких катализаторов достаточно очевидна. Она заключается в определе-

нии условий достижения как можно более равномерного распределения компонентов в смеси и получении нанесенного активного компонента с максимально высокой удельной поверхностью. Выше были перечислены некоторые промышленные нанесенные катализаторы, приготовленные по этому методу. К числу основных недостатков таких катализаторов относится более низкая дисперсность получаемого нанесенного активного компонента по сравнению с методами нанесения и соосаждения.

Ко второй группе относятся каталитические системы, когда активными компонентами являются продукты взаимодействия смешиваемых веществ – соединения стехиометрического или нестехиометрического состава. Для того чтобы управлять процессом образования активного компонента каталитических систем данной группы, необходимо знать как механизм, по которому осуществляется взаимодействие компонентов, так и факторы, влияющие на глубину взаимодействия смешиваемых компонентов в катализаторах.

В зависимости от варианта смешения взаимодействие между компонентами смеси может протекать [11]:

а) путем непосредственного взаимодействия между твердыми компонентами;

б) при участии газовой фазы;

в) при участии жидкой фазы.

Реакции между твердыми телами принято называть твердофазными реакциями.

Реакции *твердое тело–твердое тело* могут быть разделены на три типа:

1)  $A(\text{тв.}) + B(\text{тв.}) \rightarrow AB(\text{тв.})$  – реакции присоединения;

2)  $A(\text{тв.}) + B(\text{тв.}) \rightarrow AB(\text{тв.}) + C(\text{г.})$  – реакции, включающие стадии разложения;

3)  $AB(\text{тв.}) + CD(\text{тв.}) \rightarrow AD(\text{тв.}) + CB(\text{тв.})$  – реакции замещения или двойного разложения.

В процессе приготовления катализаторов требуется обеспечить глубокое взаимодействие для формирования активного компонента заданного фазового и химического состава и с высоким количественным выходом. При этом необходимо не забывать о другой важной задаче – продукт взаимодействия должен обладать определенной величиной удельной поверхности и оптимальной пористой структурой.

Рассмотрим закономерности формирования фазового состава при твердофазном взаимодействии. Поскольку наибольшую долю среди катализаторов, получаемых методом смешения, составляют оксидные системы, то основные закономерности взаимодействия твердых частиц покажем на их примере. Процесс взаимодействия оксидов является типичной твердофазной реакцией, относящейся к общему классу топохимических реакций, протекающих на границе раздела фаз между исходными веществами и продуктами реакции. Отличие от рассмотренных нами выше реакций разложения, полиморфного превращения и восстановления состоит в том, что в качестве исходных вы-

ступают два или более твердых вещества. Существует ряд представлений о механизме взаимодействия между частицами твердых веществ, в частности, оксидов. Не вдаваясь в детальное рассмотрение различных теорий, остановимся очень кратко на наиболее распространенных из них, обращая внимание на следствия этих теорий, представляющие интерес для приготовления катализаторов.

Можно выделить несколько наиболее распространенных механизмов твердофазного взаимодействия оксидов [11].

1. Согласно модели Яндера, скорость реакции между сферическими зернами фаз А и В определяется скоростью односторонней диффузии молекул В («покрывающего компонента») в фазу А («покрываемый компонент») через слой продуктов реакции АВ. Предполагая, что: а) в реакции участвует вся поверхность зерен компонента А и концентрации диффундирующего вещества В на границах раздела фаз А/АВ и АВ/В в течение опыта остаются постоянными; б) исходные реагенты не образуют твердых растворов; в) эквивалентные объемы компонента А и продукта АВ равны, и используя геометрическую модель (рис. 68, а), Яндер вывел кинетическое уравнение

$$f(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = K_1 \tau,$$

где  $\alpha$  – степень взаимодействия покрываемого компонента А за время  $\tau$ ;  $K_1$  – константа.

Вследствие существенных упрощений, принятых при выведении этого уравнения, результаты расчетов во многих случаях не согласуются с экспериментом, и потому было сделано много попыток его усовершенствования.

2. Модель анти-Яндера (рис. 68, б). Согласно этой модели, реакция между твердыми частицами осуществляется путем односторонней диффузии частиц компонента А через слой продукта АВ наружу к поверхности раздела АВ/В, где и происходит рост слоя продукта. При условии равенства эквивалентных объемов реагента А и продукта АВ, когда площади внутренней и внешней поверхностей слоя продукта реакции АВ равны ( $z = 1$ ), получается уравнение анти-Яндера:

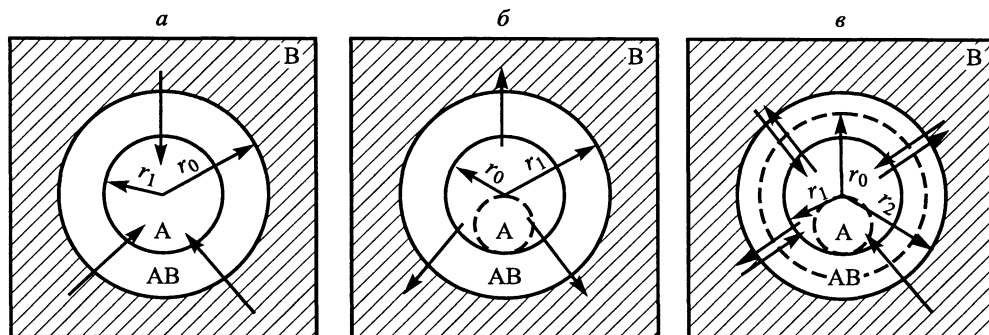


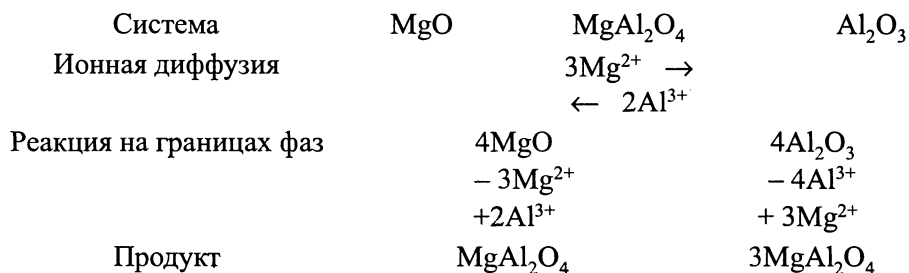
Рис. 68. Схемы реагирования сферического зерна по Яндеру (а), по анти-Яндеру (б), по Вагнеру (в).



$$f(\alpha) = 1/z + (2/3) \alpha - \frac{(1 + \alpha z)^{2/3}}{z} = K_2 \tau,$$

где  $z$  – отношение эквивалентных объемов продукта реакции и покрываемого компонента.

3. В случае реакций твердофазного синтеза сложных ионных соединений может быть справедлива модель Вагнера, в основу которой положено представление о двусторонней диффузии частиц реагентов через слой продукта навстречу друг другу. В отсутствие пластического течения твердых веществ площадь соприкосновения между реагентом и продуктом реакции зависит: а) от отношения объемов продуктов реакции, образовавшихся на внешней и внутренней поверхностях слоя АВ за счет диффузии частиц исходных веществ, и б) от отношения эквивалентных объемов продуктов реакции и компонента А. Предполагается, что форма зерна не оказывает существенного влияния на результаты кинетического анализа. Для наглядности механизм протекания процессов этого типа может быть представлен следующей схемой:



4. *Модель соприкасающихся частиц.* Нетрудно заметить, что все приведенные модели основаны на сильно упрощенных геометрических представлениях. Более правдоподобна (по крайней мере, при невысоких степенях взаимодействия) модель из системы частиц, соприкасающихся в отдельных точках. В данном случае скорость взаимодействия между компонентами твердофазной системы должна зависеть от скорости диффузии веществ через места контактов между частицами и, следовательно, от факторов, определяющих число контактов: равномерности распределения фаз А и В в исходной смеси, плотности упаковки частиц и соотношения их размеров. По данным некоторых исследований, наибольшее число контактов между частицами имеет место тогда, когда отношение радиусов составляет ~ 8–10, а объемная доля мелкой фракции ~ 30 %. При таких соотношениях размеров малые частицы помещаются в промежутках между более крупными и число контактов возрастает.

На скорость взаимодействия существенно влияет структура слоя продуктов реакции: пористый слой не оказывает серьезного сопротивления диффузии реагирующих веществ к реакционной поверхности, плотный слой, напротив, сильно ее замедляет. Структура слоя зависит от соотношения мольных объемов исходных веществ и продуктов их взаимодействия. Если продукт ре-

акции имеет меньший объем, чем исходное вещество, то образующийся слой продукта будет пористым, в противном случае – плотным.

### **8.3. Факторы, влияющие на глубину взаимодействия компонентов в катализаторах, полученных методом смешения**

При анализе изложенного выше материала можно заключить, что независимо от применимости той или иной модели твердофазные реакции состоят из двух процессов:

- а) перенос вещества в зону реакции путем диффузии в зону реакции и
- б) собственно химической реакции.

В зависимости от типа используемых исходных веществ и получаемых продуктов реакции диффузия может быть:

вакансионной – перемещение атомов или ионов в соседние вакантные узлы;

междоузельной – перемещение из одних междоузельных позиций в другие;

эстафетной – перемещение из одних регулярных узлов в другие через междоузлия.

Представления о диффузионном механизме позволяют выделить ряд факторов, регулируя которые можно влиять на глубину взаимодействия смешиваемых компонентов. К числу основных факторов относятся:

дисперсность, удельная поверхность;

степень гомогенизации смеси;

гранулометрический состав порошков и соотношение между компонентами смеси;

фазовый состав и химический состав смешиваемых компонентов;

плотность прессования (сжатия) смеси;

температура и время прокаливания.

Коротко остановимся на анализе этих факторов.

*1. Дисперсность, удельная поверхность.* Достаточно очевидно, что для увеличения скорости взаимодействия необходимо увеличить размер поверхности соприкосновения между частицами реагентов путем уменьшения размера частиц или увеличения их дисперсности. При этом одновременно уменьшается толщина слоя продуктов реакции, через который происходит диффузия, что также приведет к увеличению скорости реакции.

Наибольшего увеличения скорости реакции следует ожидать, если молекулы хотя бы одного из реагирующих веществ поступают из жидкой или газовой фазы.

*2. Степень гомогенизации смеси.* Требование высокой степени гомогенизации смешиваемых компонентов прямо следует из зависимости скорости взаимодействия от площади контакта.

*3. Плотность прессования (сжатия) смеси.* Влияние этого фактора обусловлено тем обстоятельством, что максимальная площадь контактов достигается только при очень тесном контакте взаимодействующих частиц.

4. *Гранулометрический состав порошков и соотношение между компонентами смеси.* Смешиваемые компоненты, как правило, состоят не из первичных частиц, а из их агрегатов. Неоспоримо, что чем крупнее агрегаты, тем ниже скорость реакции. В этой связи принципиальным является вопрос, до какого размера необходимо размалывать агрегаты, чтобы реакция твердофазного взаимодействия протекала быстро, а затраты на размол были не так велики. В этой связи рассмотрим один из интересных результатов о влиянии гранулометрического состава порошков оксида алюминия и магния при синтезе магнийалюминиевой шпинели. Зависимости степени превращения от времени реакции при изменении размера частиц порошков представлены на рис. 69. Для исключения влияния других факторов сначала исходные порошки были размолоты до определенного размера и далее монофракционные порошки были прокалены при очень высокой температуре (1600 °С, 12 ч). После этого готовили смеси порошков и их прокаливали при 1300 °С. Из рисунка видно, что при использовании порошков с одинаковым размером частиц (см. рис. 69, кривая 1) выход шпинели наименьший и зависит от абсолютного размера частиц. Уменьшение зерен одного компонента при сохранении размера зерен второго компонента приводит к увеличению выхода шпинели (см. рис. 69, кривые 2 и 3). Максимальный выход шпинели наблюдается при отношениях размеров зерен  $R_{\text{MgO}} : R_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,2-0,3$  или  $R_{\text{Al}_2\text{O}_3} : R_{\text{MgO}} = 0,07-0,01$ . Если размер зерен оксида магния меньше размера зерен оксида алюминия (кривая 2), то скорость взаимодействия сначала высокая, а затем уменьшается. В противоположном случае, когда зерна оксида алюминия мельче, скорость взаимодействия меньше, хотя все-таки существенно больше, чем для частиц одинакового размера (кривая 3). При этом выход шпинели максимальный. Хотя приведенные результаты сделаны для системы, очень далекой от реальных каталитических объектов, из них можно сделать важный практический вывод о том, что для повышения скорости твердофазного взаимодействия необходимо не просто стремиться к меньшему размеру частиц, но необходимо, чтобы размеры частиц смешиваемых компонентов существенно различались. Наибольшее увеличение скорости реакции достигается для полидисперсных частиц.

5. *Фазовый состав и химический состав смешиваемых компонентов.* Для повышения реакционной способности оксидов в качестве исходных веществ применяются соединения, которые либо разлагаются, либо изменяют свою кристаллическую структуру при термообработке смесей. Здесь реализуется так

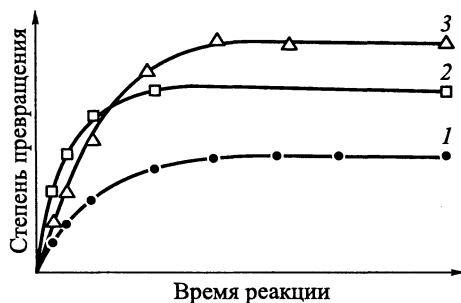
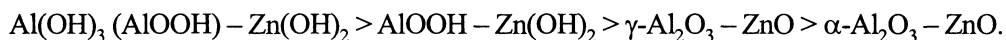


Рис. 69. Зависимости степени превращения от времени прокаливания смеси порошков оксида алюминия и магния при одинаковом размере зерен (1), при уменьшении размера зерен MgO (2) и при уменьшении размера зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3).

называемый *эффект Хедвалла* повышения реакционной способности твердых тел во время или в результате кристаллографических превращений. Суть данного эффекта можно продемонстрировать на примере уменьшения выхода Zn-Al-шпинели при переходе от смесей гидроксидов к смесям оксидов в следующем ряду:



В обратном направлении этого ряда уменьшается температура начала шпинелеобразования. Это благоприятно сказывается и на формировании текстурных характеристик получаемого продукта. Таким образом, для получения высокого выхода шпинели с большей величиной удельной поверхности для синтеза необходимо использовать смеси гидроксидов, а не оксидов.

**6. Температура прокаливания.** Так как процессы диффузии становятся заметными при температуре, составляющей примерно половину от температуры плавления (температура Таммана), то эту температуру можно ориентировочно считать минимальной, при которой данное вещество начинает взаимодействовать с заметной скоростью. При повышении температуры скорость взаимодействия увеличивается. Однако в целом взаимодействие между сухими порошкообразными веществами протекает очень медленно и во многих случаях достигает некоторой стационарной степени превращения при заданной температуре. При этом следует учитывать, что с ростом температуры увеличивается скорость спекания как исходных веществ, так и продуктов взаимодействия. Это может приводить и к замедлению скорости взаимодействия, и к снижению величины удельной поверхности продукта взаимодействия.

## 8.4. Пути интенсификации методов смешения

### 8.4.1. Мокрое смешение

Метод смешения порошков для приготовления катализаторов в целом является малоэффективным и свое развитие он получил при синтезе керамики. В этой связи поиск путей повышения эффективности метода смешения при синтезе катализаторов всегда остается актуальной проблемой. Одним из возможных путей существенного повышения реакционной способности веществ является метод смешения в присутствии жидкой фазы, так называемое мокрое смешение. Идея метода мокрого смешения состоит в том, что в присутствии жидкой фазы один из смешиваемых компонентов переходит в растворимое состояние. В этом случае могут реализовываться одновременно или порознь два процесса:

осуществление химического взаимодействия компонентов на стадии смешения;

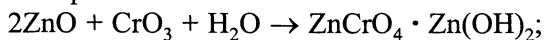
пропитка одного из компонентов смеси раствором второго компонента и достижение таким образом очень равномерного распределения компонентов.

Наиболее широкое применение данный подход нашел при синтезе катализаторов на основе оксидов хрома. В этом случае в качестве исходного

компонента используют хромовый ангидрид, который хорошо растворим в воде. Причем количество воды, добавляемое при синтезе катализаторов, как правило, достаточно для получения пластичной массы. Приведем несколько примеров синтеза таких катализаторов [166].

1. Цинк-хромовый катализатор синтеза метанола:

а) «мокрое смешение»



б) сушка, размол, таблетирование;

в) восстановление → хромит цинка.

Катализатор, полученный данным методом, характеризуется более развитой удельной поверхностью, значительно более высоким объемом пор и высокой механической прочностью. Характерная черта данного метода – независимость конечных свойств катализатора от размеров частиц исходного оксида цинка, поскольку он растворяется в присутствии хромовой кислоты с образованием хромата цинка.

2. Никель-алюмохромовые катализаторы:

а) мокрое смешение



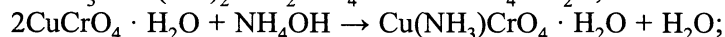
б) сушка, прокатка, таблетирование;

в) восстановление → образование дисперсного металлического Ni.

По сравнению с методом соосаждения в катализаторе, полученном методом смешения, никель обладает более высокой дисперсностью при восстановлении его из хроматов за счет меньшего связывания никеля носителем оксидом алюминия.

3. Медно-хромовый катализатор:

а) смешение



б) формовка, сушка, прокаливание, восстановление – активный компонент – оксид меди или металлическая медь.

В данном случае взаимодействие на стадии смешения также способствует образованию дисперсных частиц активного компонента.

К числу других примеров использования метода мокрого смешения относится синтез ферритного  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ -катализатора дегидрирования этилбензола [167]. На стадии смешения используют оксид железа и водный раствор карбоната калия, что обеспечивает хорошую гомогенизацию смешиваемых компонентов и высокую степень образования феррита калия в процессе прокаливания катализатора.

*Катализаторы на основе алюмината кальция.* Большой интерес вызывает целая серия катализаторов на основе оксидов никеля, меди, цинка или кобальта, нанесенных на цементсодержащие носители. Характерной особенностью синтеза этих катализаторов является смешение предшественников активных компонентов, таких как оксикарбонат никеля и цинка, не растворимых в воде или водных аммиачных растворах, с алюминатами кальция.

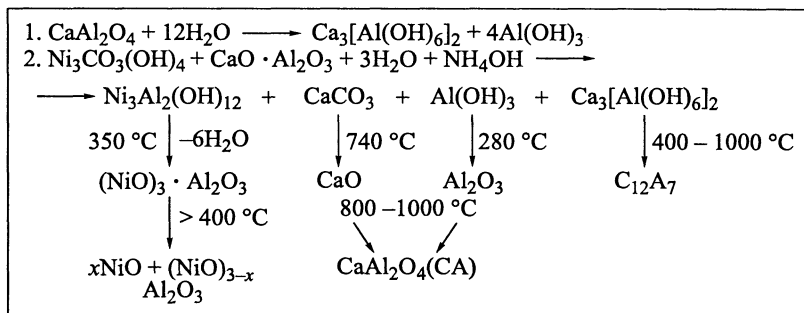


Рис. 70. Схема фазовых превращений при приготовлении катализаторов на основе алюминатов кальция.

Схема фазовых превращений в процессе смешения и последующего прокаливания при синтезе оксида никеля, нанесенного на алюминат кальция, приведена на рис. 70 [119].

Не вдаваясь в подробности всех протекающих реакций, можно отметить несколько важных моментов. Первый состоит в том, что на стадии смешения наблюдается взаимодействие между никелем и алюминием с образованием гидроксоалюмината никеля  $\text{Ni}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ . Очевидно, что образование гидроксоалюмината никеля невозможно объяснить без предположения о растворении оксикарбоната никеля в водном растворе. В свою очередь причиной такого растворения является гидратация алюмината кальция в воде. Причем глубина гидратации и глубина взаимодействия увеличиваются при переходе от воды к водно-аммиачному раствору.

В конечном итоге получаемый катализатор характеризуется высокой дисперсностью нанесенного оксида никеля, высокой удельной поверхностью формируемого при таком синтезе цементсодержащего носителя и высокой механической прочностью катализатора в целом. Величина поверхности носителя напрямую зависит от глубины гидратации алюмината кальция на стадии смешения.

#### 8.4.2. Механохимическая обработка

Применение механохимической обработки при синтезе катализаторов – одна из наиболее интенсивно развивающихся областей прикладного катализа [17, 168, 169]. Развитие механохимии начиналось с процессов измельчения. Именно после обработок в различных измельчителях было обнаружено, что происходит изменение не только размера частиц материалов, но и их физико-химических свойств. Это дало основание ввести термин механохимическая активация (МХА). Измельчение веществ широко применяется в химической промышленности, в том числе и при производстве катализаторов. К настоящему времени в научной литературе по применению механохимии при приготовлении катализаторов существует громадное количество публикаций. В настоящем издании мы не будем рассматривать все эти многочисленные примеры, а остановимся только на основных обобщениях, которые описа-

Таблица 12. Классификация превращений при механохимической обработке (МХО) катализаторов

Тип превращений	Какие характеристики изменяются	Примеры
I. $T \rightarrow T$	Поверхность ( $S$ ) Число активных мест на поверхности	Диспергирование – подготовка исходного сырья
II. $T \rightarrow T$	$S$ Создание дефектов в объеме Активирование продукта	Полиморфные превращения Аморфизация кристаллической фазы Термическое разложение
III. $T + \text{жидкая фаза}$	Интенсивный рост $S$ Дефектность структуры Гидроксילирование поверхности	Приготовление катализаторов с использованием одного из компонентов в растворенном состоянии, увеличение: сорбции глубины взаимодействия компонентов прочности
IV. $T + T \rightarrow T$	$S$ Параметры решетки и концентрация дефектов в объеме Увеличение числа контактов между частицами Удаление твердого продукта из зоны контакта между исходными реагентами	Снижение температуры твердофазного взаимодействия компонентов при прокаливании Взаимодействие МХА-компонентов при гидратации в водной среде Механохимический синтез в процессе МХО
V. $T + T + \text{жидкая среда}$	$S$ Число контактов Дефектность Коэффициент диффузии Локальное повышение давления	Процессы гидротермального синтеза с применением механохимии

ны в ряде монографий и обзоров. Эти обобщения представлены в табл. 12, в которой рассмотрены изменения основных физико-химических свойств при механохимической обработке, и примеры процессов, активируемых во время обработки [168].

Как видно из таблицы, механохимическая обработка может существенно активировать различные процессы, протекающие при синтезе как однокомпонентных, так и многокомпонентных катализаторов. Следует отметить два наиболее ярких аспекта применения МХА при синтезе катализаторов. Первый связан с образованием различных дефектов в твердых телах в процессе МХА и роли этих дефектов в изменении удельной каталитической активности. Подробный анализ работ в этой области сделан в обзоре [17].

Второй аспект относится к применению метода МХА при синтезе многокомпонентных каталитических систем. В этой связи большой интерес при синтезе катализаторов вызывает **механохимический синтез (МХС)** – синтез веществ непосредственно в мелющих аппаратах высокой напряженности или при мягких температурах последующего прокаливания. Как отмечалось в раз-

деле 3.3, МХС можно рассматривать в качестве нового метода приготовления катализаторов в том случае, когда традиционными методами синтез:

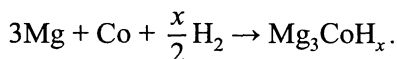
невозможен;

требует очень высоких температур;

идет по другим маршрутам.

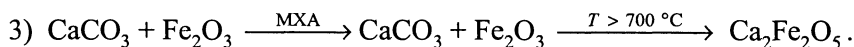
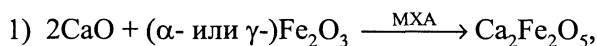
Ниже приведено несколько наиболее ярких примеров МХС при приготовлении катализаторов.

1. Синтез интерметаллидов и гидридов интерметаллидов как катализаторов гидрирования:  $\text{Mg}_2\text{Co}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Mg}_3\text{CoH}_x$  [17]:



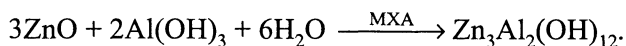
Важно отметить, что некоторые из приведенных выше интерметаллидов были получены впервые только при активации в планетарных мельницах.

2. Синтез перовскитов [170]:



Из приведенных схем химических превращений видно, что образование перовскита непосредственно в планетарной мельнице происходит только при МХА смеси оксидов. При использовании в качестве исходных компонентов гидроксида или карбоната кальция для образования перовскита требуется дополнительная термическая обработка.

3. Синтез гидроксоалюминатов при МХО в водной среде [171]:



4. Синтез твердых растворов на основе  $\text{ZrO}_2$ .

В работе [172] было показано, что в процессе механохимической активации смесей оксидов циркония и индия происходит взаимодействие компонентов с образованием дисперсных твердых растворов кубической структуры. При этом взаимодействие в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$  в процессе МХА зависит от состояния смешиваемых компонентов. Глубина взаимодействия максимальна при смешении гидроксидных фаз и минимальна при смешении оксидов. Было изучено влияние природы добавки оксида на процесс образования твердых растворов кубической структуры на основе диоксида циркония в процессе механохимической активации. Показано, что глубина взаимодействия компонентов в процессе МХА увеличивается в ряду оксидов  $\text{In}_2\text{O}_3 < \text{CaO} < \text{Y}_2\text{O}_3$ .



## 9. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ НАНЕСЕНИЯ

Многие промышленные катализаторы состоят из одного или нескольких активных компонентов, нанесенных на поверхность носителей. Такие каталитические системы принято называть нанесенными катализаторами. Как уже отмечалось выше, нанесенные катализаторы могут быть получены методами соосаждения или механического смешения.

Однако наибольшее распространение получили методы нанесения. По сравнению с другими методами они обладают рядом преимуществ:

- относительной простотой,
- меньшим количеством вредных отходов,
- возможностью получить более высокую дисперсность активного компонента с более эффективным его использованием.

Последнее обстоятельство особенно важно при приготовлении катализаторов на основе дорогостоящих и дефицитных веществ. Нанесенный активный компонент в нанесенных катализаторах может быть в виде:

- солей –  $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HgCl}_2/\text{C}$ ,  $(\text{Ni} - \text{Mo})\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- кислот – фосфорная кислота на кремнеземистом носителе, гетерополикислоты (ГПК) W, Mo на носителях;
- расплава солей – расплав сульфованадата калия в избытке пиросульфата на  $\text{SiO}_2$ ;
- оксидов –  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe} - \text{Mo} - \text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_x/\text{MgO}$ , перовскиты/блочные носители;
- металлов –  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}(\text{Re}, \text{Sn})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{C}$ ,  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;
- сплавов –  $\text{Pt}-\text{Ru}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}-\text{Sn}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

### 9.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТОДА

Схема стадий приготовления катализаторов методами нанесения приведена на рис. 71. Последовательность или наличие некоторых стадий может изменяться в зависимости от применяемых способов нанесения и природы получаемого катализатора. Общими для всех случаев являются стадия подготовки исходных веществ и стадия нанесения.

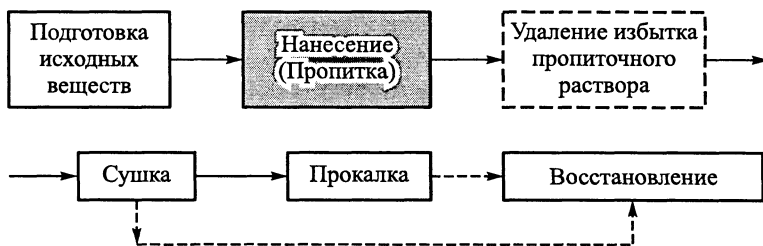


Рис. 71. Схема стадий приготовления катализаторов методами нанесения.

Стадия подготовки исходных веществ включает в себя подготовку носителя и синтез соединений-предшественников наносимого активного компонента. Подготовка носителя состоит обычно из его сушки, иногда из дополнительной термообработки или наоборот – заполнения пор носителя растворителем. Особенности стадии нанесения будут рассмотрены несколько позже, здесь же отметим, что наличие последующей стадии удаления избытка пропиточного раствора зависит от режима стадии нанесения. Стадия восстановления необходима только при приготовлении нанесенных металлических катализаторов, и для некоторых каталитических систем ее целесообразно бывает проводить сразу же после стадии сушки без термообработки катализаторов в окислительной среде.

Состояние и дисперсность активного компонента в нанесенных катализаторах зависят от большого числа факторов, определяемых как характеристиками исходного носителя и наносимого предшественника активного компонента, так и условиями проведения каждой из перечисленных выше стадий. Однако стадия нанесения является не только первой, но и определяющей при приготовлении нанесенных катализаторов.

Нанесение предшественников активного компонента можно проводить как из жидкой среды – из растворов, так и из газовой среды. Можно выделить несколько способов нанесения [11, 38, 50, 60, 173]:

1. Из жидкой среды (общее название метода – **пропитка**):

- пропитка (*impregnation*, *окклюдование*) при отсутствии взаимодействия наносимого вещества с поверхностью носителя;

- адсорбция;
- ионный обмен;
- химическое взаимодействие.

2. Из газовой фазы:

- химическое взаимодействие;
- метод транспортных реакций.

Нанесенные катализаторы помимо способов их приготовления принято классифицировать по характеру взаимодействия наносимого предшественника с поверхностью носителя, поскольку от наличия или отсутствия этого взаимодействия в значительной степени зависят не только основные свойства получаемых катализаторов, но часто и выбор технологических условий всех

стадий их приготовления. В этом аспекте нанесенные катализаторы подразделяют на:

- пропиточные – взаимодействие отсутствует, и нанесенное вещество осаждается в порах носителях в процессе сушки катализатора;
- адсорбционные – происходит адсорбция наносимого соединения из пропиточного раствора на поверхности носителя. Процессы адсорбции, как правило, обратимы;
- ионно-обменные – нанесение осуществляется за счет реакции обмена катионов или ионов в пропиточном растворе с поверхностными катионами или анионами носителя;
- закрепленные (*anchored*) и привитые (*grafted*) – нанесение происходит за счет протекания химического взаимодействия наносимого вещества (часто необратимого) с поверхностными функциональными группами [173]. Различия в терминах «закрепленные» или «привитые» достаточно условные и в основном связаны с тем, подвергаются ли нанесенные соединения дальнейшим превращениям или остаются в неизменном состоянии после стадии нанесения.

Поскольку наибольшее практическое применение при приготовлении нанесенных катализаторов получил метод пропитки, т. е. нанесение из растворов, то в дальнейшем преимущественно будут рассматриваться каталитические системы, полученные данным способом. В зависимости от объема используемого пропиточного раствора по отношению к объему пор носителя различают следующие способы пропитки:

- 1) пропитка по «влагоемкости» –  $V_{\text{р-ра}} = V_{\text{пор}}$ ;
- 2) по избытку пропиточного раствора –  $V_{\text{р-ра}} \gg V_{\text{пор}}$ .

В первом случае объем пропиточного раствора равен объему пор носителя, так называемой влагоемкости носителя. Под влагоемкостью понимают объем растворителя, который поглощает предварительно высушенный носитель. Влагоемкость для крупных гранул носителя удобно определять весовым методом, а для порошкообразных – объемным титрованием до появления первых капель влаги на внешней поверхности частиц носителя.

При пропитке по избытку объем пропиточного раствора в несколько раз превышает объем пор носителя, при этом объем раствора должен не менее чем в два-три раза превышать насыпной объем носителя. После стадии пропитки гранулы отделяют от избытка пропиточного раствора. Данная операция будет отсутствовать в схеме на рис. 71 при пропитке по влагоемкости.

В зависимости от того, заполнены ли поры носителя перед стадией пропитки чистым растворителем или поры пусты, пропитка может проводиться в *капиллярном* или *диффузионном* режиме.

**Капиллярная пропитка.** Нанесение вещества осуществляется за счет всасывания раствора в пустые поры носителя под действием капиллярных сил (метод сухой пропитки). При использовании тонкопористых носителей содержащийся в поровом пространстве воздух защемляется, при этом возникает очень высокое давление. Кроме того, при контакте оксидных носителей с

водой происходит гидратация поверхности с выделением тепла. Оба процесса могут приводить к разрушению гранул носителя в тонкий порошок. Для устранения этого явления можно использовать вакуумирование носителя перед стадией пропитки или использовать режим диффузионной пропитки.

**Диффузионная пропитка.** Поры носителя предварительно заполнены сконденсированным растворителем. Это достигается либо за счет выдерживания носителя в паровоздушной среде, либо за счет пропуска через слой носителя потока пара растворителя. При таком режиме пропитки процесс нанесения сводится к диффузии растворенного вещества из пропиточного раствора в поры носителя (метод влажной пропитки).

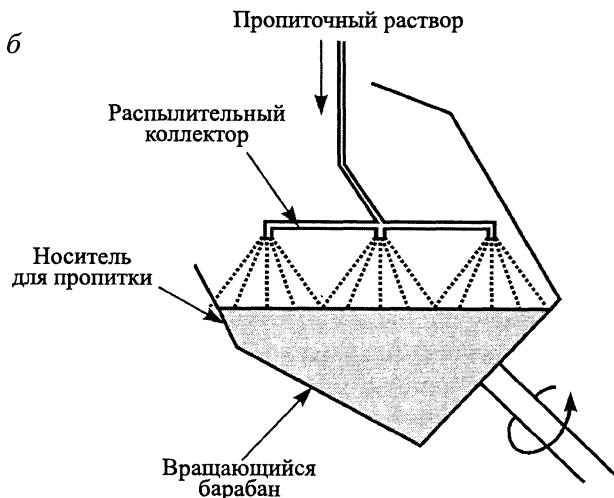
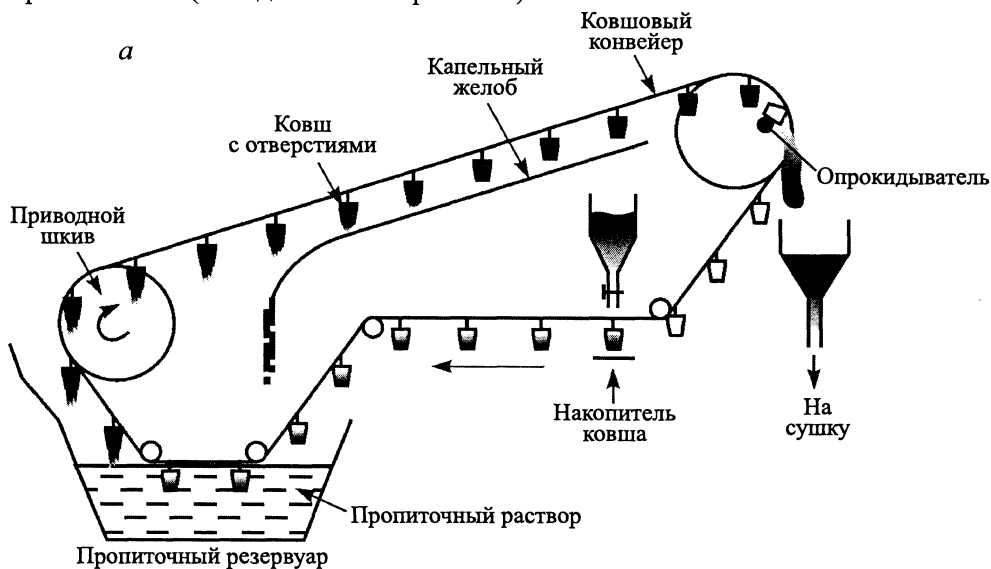


Рис. 72. Методы пропитки при приготовлении нанесенных катализаторов:

а – непрерывная пропитка по избытку раствора; б – периодическая пропитка по влагоемкости.

В промышленных условиях пропитку проводят непрерывно или периодически. Варианты реализации таких методов приведены на рис. 72 и 73.

Непрерывную пропитку, как это видно из рисунка 72, а, можно проводить только по избытку пропиточного раствора. Основным конструкционным элементом установки непрерывной пропитки является движущаяся бесконечная лента с подвешенными к ней сетчатыми корзинами из нержавеющей стали. Носитель загружают из бункера в корзины. При движении ленты корзины опускаются на определенное время в емкость с пропитывающим раствором, а затем поднимаются и перемещаются в обратном направлении, давая избытку раствора стечь в емкость. Влажный катализатор затем пересыпается в сборную емкость и отправляется на сушку. При пропитке объем пропитывающего раствора непрерывно уменьшается, а при наличии сорбции наносимого вещества уменьшается также его концентрация. По этой причине в схеме должна быть предусмотрена система непрерывной дозировки свежего раствора в емкость для поддержания его концентрации постоянной.

Периодическую пропитку проводят как по влагоемкости в режиме капиллярного всасывания, так и по избытку пропиточного раствора. В первом варианте пропиточный раствор разбрызгивают на носитель, который с целью равномерного распределения пропитывающего раствора непрерывно перемешивается за счет вращения емкости – пропитывателя (см. рис. 72, б). Во вращающейся емкости нужно проводить пропитку и по избытку пропиточного раствора, если процесс пропитки осложнен сорбцией наносимого вещества. Однако при перемешивании носителя может происходить его истирание, усиливающееся по мере увлажнения гранул. В более щадящем режиме проводится пропитка в периодическом режиме при циркуляции пропитывающего раствора через неподвижный

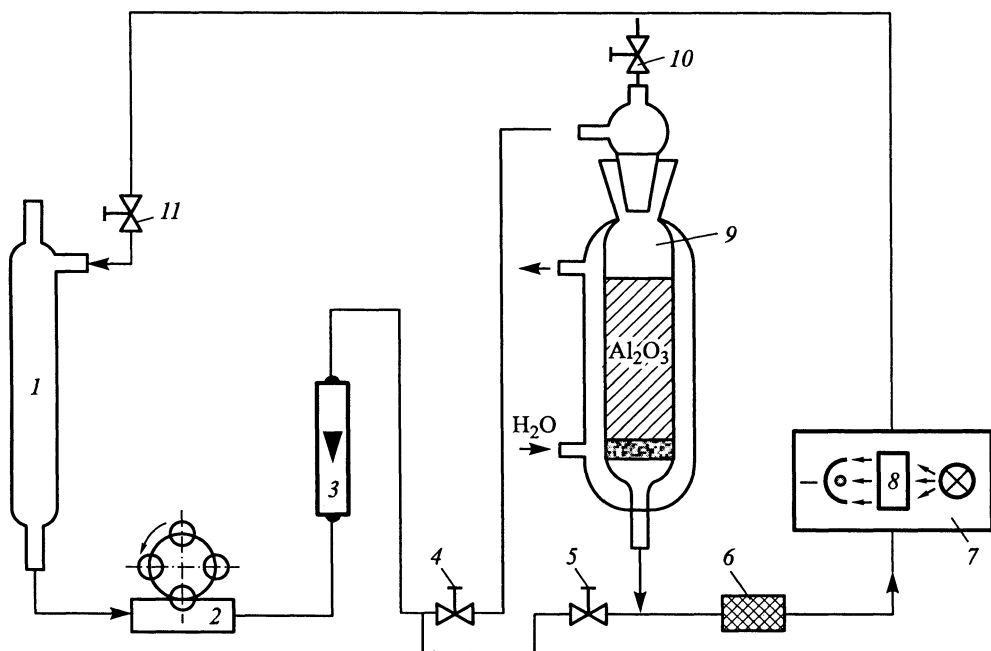


Рис. 73. Схема установки для приготовления нанесенных катализаторов методом циркуляционной пропитки с одновременным изучением кинетики сорбции.

1 – буферная емкость; 2 – насос; 3 – ротаметр; 4, 5, 10, 11 – вентили; 6 – фильтр; 7 – спектрофотометр; 8 – измерительная кювета; 9 – адсорбционный реактор.

слой носителя (см. рис. 73). В установке может быть предусмотрена система непрерывного контроля за изменением концентрации пропитывающего раствора во времени пропитки.

Все варианты пропитки имеют свои преимущества и недостатки. Капиллярная пропитка по влагоемкости является наиболее простым способом. Здесь практически нет потерь пропиточного раствора, достаточно точно удастся получить заданную концентрацию наносимого вещества в пересчете на брутто-объем или массу катализатора. Однако в этом варианте очень трудно получить равномерное распределение активного вещества по всем гранулам носителя, как из-за трудности достижения равномерного перемешивания носителя, так и из-за ошибок в определении его влагоемкости.

Пропитка по избытку пропиточного раствора, особенно в режиме его циркуляции, позволяет получать достаточно однородные по составу катализаторы. Однако имеются большие потери активных веществ в растворе, остающемся после пропитки, если степень сорбции вещества невелика. При синтезе катализаторов на основе благородных металлов требуется степень сорбции не менее 98–99 %. Повторное использование отработанных пропиточных растворов не всегда возможно из-за частичного растворения носителя в процессе пропитки и загрязнения таким образом пропиточного раствора компонентами носителя.

## **9.2. Общие представления о процессах, протекающих при формировании нанесенных катализаторов**

Активность нанесенных катализаторов можно выразить уравнением

$$W = A_{\text{уд}} g S \eta,$$

где  $A_{\text{уд}}$  – активность единицы поверхности нанесенного активного компонента;  $S$  – поверхность активного компонента;  $g$  – содержание активного компонента в единице веса или объема катализатора. Для металлических катализаторов при определении количества активного компонента необходимо учитывать степень восстановления ( $x$ ) до металла –  $g = g_{\Sigma} x$ ;  $\eta$  – степень использования активного компонента, зависит от пористой структуры носителя и распределения активного компонента по грануле катализатора.

Так как в большинстве случаев удельная активность монофункциональных катализаторов не зависит от способа получения, то их наблюдаемая активность зависит от количества введенного в носитель активного компонента и его дисперсности. Оба этих параметра определяются условиями приготовления, и в этом плане задачи научных основ приготовления нанесенных катализаторов сводятся к раскрытию закономерностей формирования активного компонента с заданными химическим составом, количеством и дисперсностью.

Количество активного компонента, которое можно ввести в катализатор, и его дисперсность определяются [11, 135]:

химическими свойствами наносимого соединения;  
химической природой и текстурой носителя;  
условиями нанесения.

В общем случае количество наносимого активного компонента можно представить как функцию параметров:

$$g = f(\chi, R_z, S_n, r_{cp}, V_n, \varepsilon, D_z, \mu_{ж}, \sigma, \theta, \Phi, \beta, \tau, c_0).$$

В данном выражении:

- $\chi$  – обобщенный параметр, характеризующий химические свойства наносимого вещества и носителя. Детальная расшифровка этих характеристик будет дана ниже при рассмотрении закономерностей и механизмов закрепления предшественников на поверхности.
- Параметры, характеризующие макро- и микротекстурные характеристики носителя:  $R_z$  – радиус зерна,  $S_n$  – площадь поверхности,  $r_{cp}$  – средний радиус пор,  $V_n$  – объем пор,  $\varepsilon$  – пористость.
- Физико-химические характеристики поверхности носителя и раствора:  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\theta$  – угол смачивания,  $\Phi$  и  $\beta$  – фактор формы и коэффициент кривизны мениска в поре.
- Характеристики раствора и условий пропитки:  $D_z$  – эффективный коэффициент диффузии,  $\mu_{ж}$  – вязкость раствора,  $\tau$  – продолжительность пропитки,  $c_0$  – концентрация наносимого вещества в пропиточном растворе,  $t$  – температура раствора.

### 9.3. Уравнение материального баланса процесса адсорбционной пропитки

Концентрацию нанесенного активного компонента  $g$  обычно обозначают в г/г или моль/г носителя, а чаще в процентах от общей массы катализатора (мас.%). Величину  $g$  достаточно легко рассчитать из уравнений материального баланса для пропиточных и сорбционных катализаторов.

#### 9.3.1. Пропиточные катализаторы

Если до начала пропитки имеется исходный пропиточный раствор объема  $V_0$  с концентрацией предшественника активного компонента в нем  $c_0$ , то общее количество вещества в исходном растворе будет равно

$$G_0 = V_0 c_0. \quad (32)$$

При пропитке по избытку пропиточного раствора *в капиллярном режиме* получим

$$G_\tau = g + (V_0 - V_\Sigma) c_0, \quad (33)$$

где  $g$  (г/г носителя) – количество вещества, захваченное в поры носителя объемом  $V_\Sigma$ .

Приравняв  $G_0 = G_\tau$ , получим

$$V_0 c_0 = g + (V_0 - V_\Sigma) c_0, \quad (34)$$

отсюда

$$g = V_\Sigma c_0. \quad (35)$$

Для диффузионного режима

$$G_{\tau} = g + V_0 c_1, \quad (36)$$

где  $c_1$  – концентрация раствора после установления диффузионного равновесия.

Аналогично можно записать

$$V_0 c_0 = g + V_0 c_1. \quad (37)$$

Так как  $c_1 = \frac{c_0 V_0}{V_0 + V_{\Sigma}} = c_0 \frac{n}{n+1}$ , где  $n = \frac{V_0}{V_{\Sigma}}$  – избыток пропиточного раствора по отношению к объему пор носителя, то получаем количество нанесенного вещества методом пропитки в диффузионном режиме

$$g = V_{\Sigma} c_0 \frac{n}{n+1}. \quad (38)$$

### 9.3.2. Сорбционные катализаторы

Для случая сорбционной пропитки количество вещества, нанесенное за время  $\tau$ , равно

$$g = a + c_{\tau} V_{\Sigma}, \quad (39)$$

где  $c_{\tau}$  – текущая концентрация вещества в растворе в момент времени  $\tau$ ;  $a$  – количество вещества, адсорбировавшегося на поверхности носителя за время пропитки  $\tau$ .

Уравнения материального баланса для диффузионного и капиллярного режимов сорбционной пропитки соответственно можно записать

$$V_0 c_0 = a + c_{\tau} V_{\Sigma} + V_0 c_{\tau}, \quad (40)$$

$$V_0 c_0 = a + c_{\tau} V_{\Sigma} + (V_0 - V_{\Sigma}) c_{\tau}, \quad (41)$$

или в общем виде

$$V_0 c_0 = a + c_{\tau} V_{\Sigma} + (V_0 - V_{\Sigma} f) c_{\tau}, \quad (42)$$

где  $f$  – коэффициент, зависящий от режима пропитки,  $f = 1$  – для капиллярного режима,  $f = 0$  – для диффузионного режима.

Если процесс сорбции описывается уравнением Ленгмюра, то при установлении адсорбционного равновесия можно записать следующие балансовые уравнения:

$$V_0 c_0 = a + c_p V_{\Sigma} + (V_0 - V_{\Sigma} f) c_p, \quad (43)$$

$$a = a_{\infty} \frac{c_p K}{c_p K + 1}, \quad (44)$$

где  $c_p$  – равновесная концентрация;  $K$  – константа равновесия адсорбции;  $a_{\infty}$  – предельная сорбционная емкость носителя.



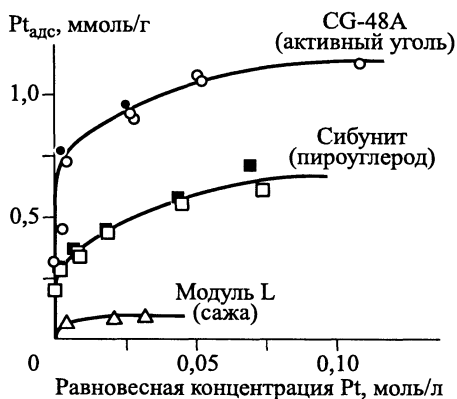


Рис. 74. Изотермы адсорбции  $H_2PtCl_6$  на углеродных носителях.

Из приведенной системы двух уравнений, экспериментально определив равновесные параметры сорбции наносимого вещества на конкретном носителе, можно рассчитать начальную концентрацию пропиточного раствора  $C_0$  для получения заданного содержания активного компонента  $g$ . Типичные экспериментальные изотермы сорбции приведены на рис. 74–

76. Характер изотерм: крутизна наклона, величина предельной сорбционной емкости, — существенно различаются для носителей, различающихся химической природой и величиной удельной поверхности, при адсорбции одного и того же вещества, например, хлорплатината-иона на углеродных носителях (см. рис. 74) [174, 175] или на носителях оксидной природы на основе оксида алюминия (см. рис. 75) [176, 177]. Аналогично, существенно изменяются изотермы и при адсорбции различных веществ (хлорплатината-иона и катионов  $Cu^{2+}$ ) на поверхности однотипных носителей (рис. 76) [177].

Принадлежность катализатора к сорбционному или пропиточному типу можно приблизительно оценить из соотношения между количеством активного компонента, находящегося в адсорбированном состоянии и в объеме пропиточного раствора в порах носителя [176]:

$$P = a/(g - a) = a/(V_{\Sigma}c_0). \quad (45)$$

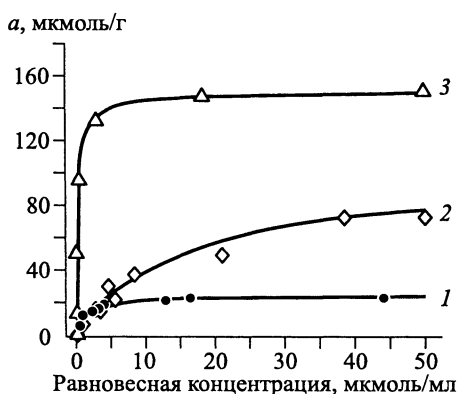


Рис. 75. Изотермы адсорбции  $H_2PtCl_6$  на поверхности:

1 —  $\gamma-Al_2O_3$  (220 м<sup>2</sup>/г); 2 —  $MgAl_2O_4$  (50 м<sup>2</sup>/г); 3 —  $ZnAl_2O_4$  (14 м<sup>2</sup>/г).

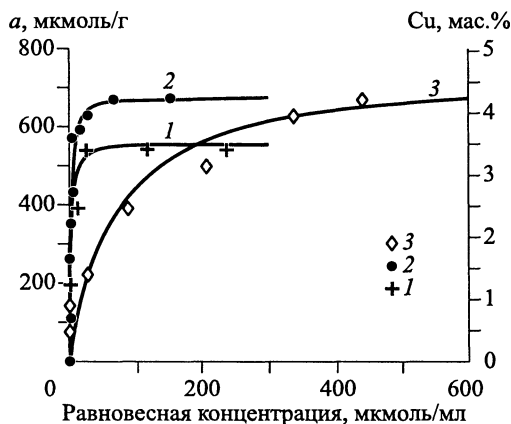


Рис. 76. Изотермы адсорбции катионов меди из водных растворов  $Cu(NO_3)_2$  на поверхности [177]:

1 —  $\gamma-Al_2O_3$  (220 м<sup>2</sup>/г); 2 —  $MgAl_2O_4$  (50 м<sup>2</sup>/г); 3 —  $ZnAl_2O_4$  (14 м<sup>2</sup>/г).

При  $P > 1$  активный компонент в основном находится в сорбированном состоянии, и катализатор относится к «сорбционному» типу.

При  $P < 1$ , когда сорбция наносимого вещества очень мала, катализатор относится к «пропиточному» типу. На практике часто получаются катализаторы «смешанного» типа, когда сорбционная и пропиточная составляющие близки или различаются не более чем в 1,5–2 раза.

#### **9.4. Особенности формирования пропиточных катализаторов. Однократная и многократная пропитка**

При получении пропиточных катализаторов максимально возможное количество активного компонента, которое можно ввести за одну пропитку, определяется объемом пор носителя и растворимостью предшественника наносимого активного компонента

$$g = V_{\Sigma} c_s, \quad (46)$$

где  $c_s$  – растворимость соединения предшественника активного компонента,  $V_{\Sigma}$  – суммарный объем пор.

Если растворимость наносимого соединения или объем пор носителя недостаточны для получения желаемой концентрации активного компонента, то прибегают к многократной пропитке. Такая необходимость возникает при приготовлении высокопроцентных ( $g \geq 20$  мас.%) катализаторов. Здесь важно отметить, что часто наблюдаемая на практике недостаточная величина объема пор носителя в значительной степени относится не только к самому активному компоненту, а к соединениям его предшественников, например, органическим солям или кристаллогидратам неорганических солей. В некоторых случаях объем наносимого соединения предшественника бывает настолько велик, что уже после первой пропитки поры могут быть в значительной степени заполнены солью, а содержание активного компонента при этом существенно ниже заданного. Поэтому перед повторной пропиткой необходимо прибегать к термической обработке катализатора, чтобы перевести наносимое вещество непосредственно в активный компонент или другое более плотное и нерастворимое промежуточное соединение, например в оксид, если активным компонентом является металл.

Многократные пропитки сильно осложняют технологический процесс получения катализатора. По этой причине количество пропиток должно быть минимизировано для получения катализатора с заданными свойствами. Количество пропиток и объем пропиточного раствора можно рассчитать, учитывая, что после каждой стадии пропитки и термообработки происходит определенное изменение свободного объема пор носителя вследствие накопления в порах промежуточного соединения [178].

Объем, занимаемый промежуточным соединением металла (после стадии термической обработки) после 1-й пропитки, равен

$$\Delta V = \frac{g_1}{\rho} \frac{M}{A} = g_1 \alpha, \quad \alpha = \frac{M}{A\rho}, \quad (47)$$

где  $r$  – плотность промежуточного соединения;  $A$  – относительная масса металла;  $M$  – относительная молекулярная масса соединения.

Если в процессе приготовления катализатора по полной влагоемкости ( $V_0$ ) из раствора с концентрацией  $c_0$  поры не забиваются и происходит равномерное распределение промежуточного соединения, то свободный объем пор после первой пропитки и термообработки составит

$$V_1 = V_0 - \Delta V = V_0 - g_1 \alpha = V_0 - V_0 c_0 \alpha = V_0 (1 - c_0 \alpha). \quad (48)$$

Соответственно после  $i$ -й пропитки свободный объем пор будет равен

$$V_i = V_0 (1 - c_0 \alpha)^i = V_0 - g \alpha. \quad (49)$$

Из уравнения (49), если известна величина  $\alpha$ , после простейших преобразований можно рассчитать все важнейшие технологические параметры приготовления нанесенного катализатора методом многократной пропитки: количество пропиток  $i$ , количество нанесенного металла  $g$  за определенное число пропиток, общий расход пропиточного раствора или начальную концентрацию пропиточного раствора.

Так, количество пропиток для нанесения  $g$  г металла/г носителя при заданной концентрации  $c_0$  может быть определено по формуле

$$i = \frac{\lg(1 - g\alpha/V_0)}{\lg(1 - c_0\alpha)}. \quad (50)$$

Количество внесенного металла  $g$  за  $i$  пропиток определяется как

$$g = V_0 - \frac{(1 - \alpha c_0)^{i-1}}{\alpha}. \quad (51)$$

Расход пропиточного раствора за  $i$  пропиток

$$V_p = V_0 \sum_{i=1}^{i-1} (1 - c_0 \alpha)^{i-1}. \quad (52)$$

Рассчитав количество пропиток для нанесения заданного количества металла  $g$ , можно оценить минимальный необходимый для этого объем пор носителя

$$V_{0\min} = \frac{g\alpha}{1 - (1 - c_0\alpha)^i}. \quad (53)$$

Коэффициент  $\alpha$  может быть определен для всех промежуточных соединений, для которых известна плотность, при условии отсутствия взаимодействия с носителем на стадии термообработки, приводящего к образованию объемных или поверхностных соединений. Данный коэффициент может быть также определен экспериментально при измерении изменения объема пор после каждой или определенного числа пропиток. Следует отметить, что совпадение величин  $\alpha$ , рассчитанной из физических свойств соединения и определенной экспериментально, будет максимальным при равномерном рас-

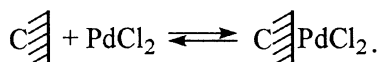
пределении активного вещества по поверхности носителя. В случае неравномерного распределения за счет кристаллизации промежуточного вещества в устьях пор можно ожидать больших отклонений в изменении объема пор.

## 9.5. Механизмы закрепления предшественника активного компонента на поверхности носителя

Многочисленными исследованиями было показано, что дисперсность активного компонента в катализаторах, полученных методом пропитки, ниже, чем методами, обеспечивающими взаимодействие наносимого предшественника с поверхностью носителя. В качестве примера на рис. 77 приведены зависимости размера частиц платины от ее содержания в восстановленных в одинаковых условиях Pt/SiO<sub>2</sub>-катализаторах, полученных методом пропитки и катионного обмена [179]. Нетрудно заметить, что даже при очень низких концентрациях нанесенной платины размер ее частиц в пропиточных катализаторах составляет 6–8 нм, что значительно больше, чем в образцах катализатора, полученного катионным обменом. При этом размер частиц в катионообменных образцах сохраняется постоянным в очень широком интервале концентраций.

В этой связи знание механизмов закрепления наносимых соединений на поверхности носителя является актуальной проблемой научных основ приготовления катализаторов данного класса. Ниже рассмотрены основные схемы закрепления наносимых соединений на поверхности носителя, наиболее часто встречающиеся при приготовлении катализаторов методами нанесения.

### 1. Адсорбция в молекулярно-дисперсном состоянии [57]

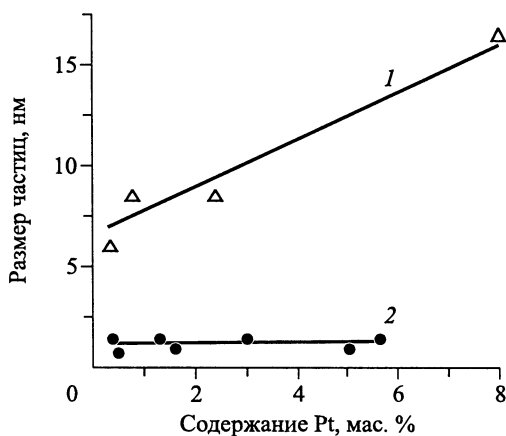


Закрепление молекул хлорида палладия происходит за счет образования поверхностных  $\pi$ -комплексов с C=C-группами углеродного носителя.

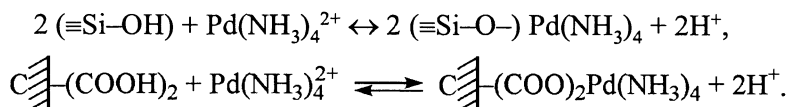
Адсорбция с образованием поверхностных аддуктов возможна при нанесении кислоты Льюиса на поверхность основания Льюиса и наоборот. Например, нанесение TiCl<sub>4</sub> на поверхность MgCl<sub>2</sub> [64]. Однако такие случаи в практике приготовления катализаторов на основе оксидов достаточно редки.

Рис. 77. Зависимость размера частиц Pt от содержания металла в Pt/SiO<sub>2</sub>-катализаторах, приготовленных:

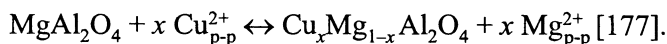
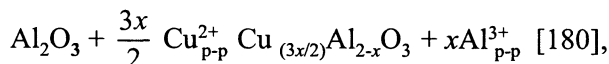
1 – методом пропитки из раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>; 2 – катионным обменом из раствора [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. Условия активации образцов: сушка на воздухе при 120 °С 16 ч, восстановление водородом при 410 °С 6 ч.



2. Ионный (катионный или анионный) обмен с поверхностными функциональными группами [57]:

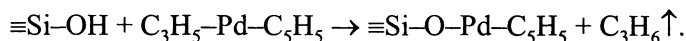


3. Катионный обмен с поверхностными катионами, входящими в структуру носителя:



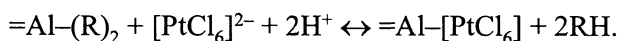
4. Необратимое химическое взаимодействие:

Закрепление металлоорганических комплексов при нанесении из неводных растворов или газовой среды [64]:

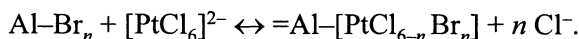


Характерно, что анализируя состав и количество выделяющегося по подобному типу реакций газа, можно оценить состав и строение поверхностных гидроксильных групп, участвующих в реакции закрепления.

5. Лигандный обмен [181]:

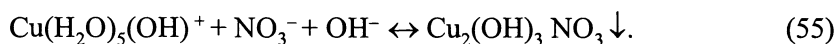
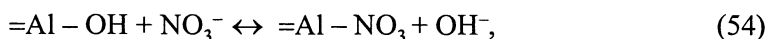


6. Лигандное замещение:



7. Гидролитическое, «поверхностное» осаждение наносимых катионов в виде гидроксидов или их основных солей [177].

В рамках данной схемы, по-видимому, на первой стадии происходит анионный обмен OH-групп носителя с анионами растворенной соли, например ионами  $\text{NO}_3^-$ , и за счет повышения pH пропиточного раствора в порах носителя происходит дальнейший гидролиз наносимого аквакомплекса с образованием коллоидных частиц и выпадением их в осадок на поверхности носителя:



8. Электрохимическое восстановление металла на поверхности углеродного носителя при нанесении в анаэробных (т. е. в отсутствие воздуха) условиях электронным «газом», существующим вблизи углеродной поверхности [175, 182]:

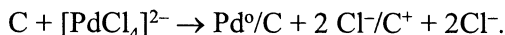


Схема 8 нанесения палладия в виде так называемого палладиевого зеркала, в котором частицы металла находятся в грубодисперсном состоянии, является примером нежелательной побочной реакции нанесения. В настоящее время найдены условия проведения процесса приготовления катализаторов, полностью исключающие образование грубодисперсных металлических частиц палладия [182].

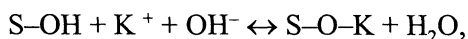
## 9.6. Основы электростатической теории сорбции из водных растворов электролитов

Поскольку характер взаимодействия наносимого вещества с носителем является определяющим в формировании дисперсного состояния активного компонента, то при приготовлении нанесенных катализаторов очень важно получить ответы на вопросы: будет ли наносимое вещество сорбироваться на поверхности носителя, по какой из приведенных выше схем будет протекать процесс нанесения, и какие свойства системы необходимо знать, чтобы целенаправленно управлять процессом? В наибольшей степени теория приготовления нанесенных катализаторов разработана для стадии адсорбции катионов и анионов на поверхности оксидных носителей из водных растворов электролитов [37, 60, 179].

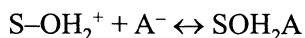
Хорошо известно [179], что в водной среде происходит поверхностная поляризация оксида и, в зависимости от pH среды, поверхность может заряжаться положительно или отрицательно, как показано на схеме, приведенной на рис. 78.

Для всех оксидов существует характеристическая величина pH, при которой поверхность имеет нулевой заряд. Эта величина называется точкой нулевого заряда или изоэлектрической точкой (ИЭТ) носителя. Она определяет соотношение кислотно-основных групп на его поверхности.

При pH пропиточного раствора больше pH ИЭТ на поверхности носителя преимущественно адсорбируются катионы:



где S – поверхностный катион носителя, связанный с гидроксильной группой носителя, а при pH < pH ИЭТ носитель адсорбирует анионы:



или

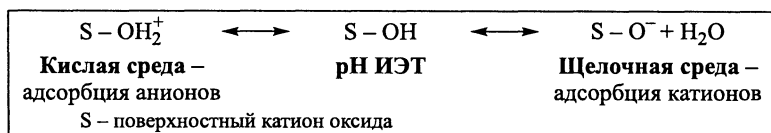
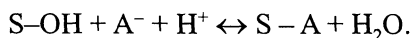


Рис. 78. Схема поверхностной поляризации оксидов в различных средах.

Таблица 13. Значения рН ИЭТ  
некоторых оксидных носителей

Носитель	рН ИЭТ	Адсорбируемые ионы
WO <sub>3</sub>	0,5	Катионы
SiO <sub>2</sub>	1–2	
TiO <sub>2</sub>	6,0	Катионы и анионы
ZrO <sub>2</sub>	6,7	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7–8	
ZnO	8,2–9	Анионы
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,4	
MgO	12,4	

В табл. 13 приведены значения рН ИЭТ для ряда наиболее часто используемых носителей. Следует подчеркнуть, что абсолютное значение ИЭТ очень сильно зависит от чистоты носителя. В зависимости от рН ИЭТ носители делятся на три типа:

- Амфотерные: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В зависимости от рН пропиточного раствора на данных носителях возможна адсорбция катионов либо анионов.

- Катионообменники: WO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. Они способны адсорбировать только катионы.

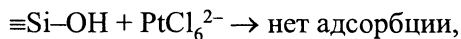
- Анионообменники: ZnO, MgO. На них адсорбируются преимущественно анионы.

Возможность адсорбционного обменного взаимодействия может быть оценена из следующих физико-химических характеристик системы носитель–раствор наносимого соединения:

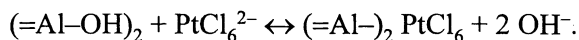
- 1) значение рН ИЭТ носителя;
- 2) значение рН пропиточного раствора;
- 3) знак и величина заряда иона наносимого соединения;
- 4) разница между величинами рН ИЭТ носителя и рН раствора

$$\Delta \text{pH} = | \text{pH}_{\text{ИЭТ}} - \text{pH}_{\text{р-ра}} |.$$

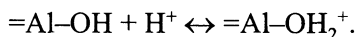
Зная перечисленные выше характеристики, можно не только предсказывать, но и в значительной степени управлять процессом адсорбции. Коротко остановимся на некоторых, ставших уже классическими, примерах, подтверждающих это заключение. Силикагель, являясь типичным катионообменником, не адсорбирует платину из раствора платинохлористоводородной кислоты [60]:



в то время как на оксиде алюминия протекает очень прочная адсорбция хлорплатинат-иона. В литературе существует несколько точек зрения на возможный механизм закрепления хлорплатинат-иона. Некоторые авторы утверждают, что закрепление происходит непосредственно по механизму анионного обмена [176, 181]

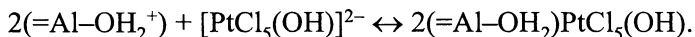


В то же время существует другая точка зрения [183], согласно которой процессу адсорбции предшествует быстрая протонизация по схеме

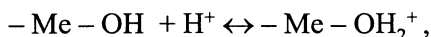
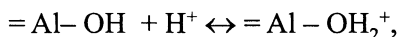


Далее происходит достаточно медленная адсорбция анионов на положительно заряженных местах поверхности, причем ионы платины при этом пре-

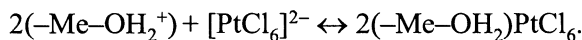
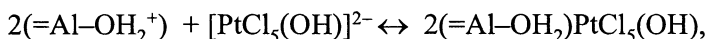
терпевают частичный гидролиз за счет повышения рН пропиточного раствора при закреплении протонов на поверхностных ОН-группах:



Анализируя данные нашей работы [177], можно предположить, что адсорбция платинохлористоводородной кислоты на шпинелях  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  протекает по аналогичным схемам с той разницей, что в процессе принимают участие ОН-группы, закрепленные как с катионами  $\text{Al}^{3+}$ , так и  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ :



где  $\text{Me}$ :  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,

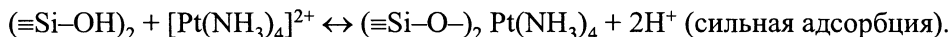


Однако комплекс с катионами  $\text{Me}^{2+}$  является недостаточно прочным из-за их более высокой растворимости по сравнению с катионами  $\text{Al}^{3+}$  в кислых и слабокислых средах, а для магния и в нейтральных средах, и он, возможно, трансформируется по схеме



где  $(-\text{H}^+)$  – поверхностные места, занимаемые двумя протонами при переходе катионов  $\text{Me}^{2+}$  в раствор.

Ситуацию с отсутствием адсорбции платины на силикагеле можно кардинально изменить, если изменить знак заряда наносимого соединения платины. Адсорбция аммиаката платины на силикагеле протекает достаточно быстро и прочно по механизму катионного обмена [60]



Оксид алюминия как амфотерный оксид также адсорбирует аммиакат платины, но сила сорбции здесь ниже по сравнению с хлорплатинат-ионом, а количество адсорбированной платины резко возрастает с увеличением рН пропиточного раствора, за счет добавления в раствор аммиака (рис. 79) [60].

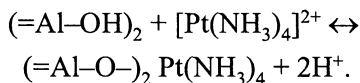
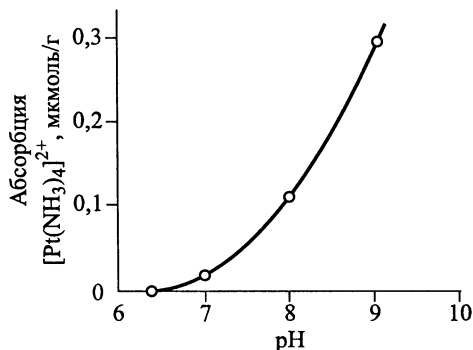


Рис. 79. Влияние рН пропиточного раствора на адсорбцию аммиаката платины на поверхности оксида алюминия.



Таблица 14. Анионные и катионные комплексы металлов I-б, VII-а и VIII групп

Cu	Mn $\text{MnO}_4^-$	Fe	Co	Ni
Ag	Tc	Ru	Rh $\text{RhCl}_6^{3-}$	$\{\text{Pd}\}$ $\text{PdCl}_4^{2-}$
Au $\text{AuCl}_4^-$	Re $\text{ReO}_4^-$	Os $\text{OsCl}_6^{2-}$	Ir $\text{IrCl}_6^{2-}$	Pt $\text{PtCl}_6^{2-}$

Анионные комплексы металлов I-б, VII-а и VIII групп

Катионные комплексы металлов I-б, VII-а и VIII групп

Cu $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x^{2+}$	Mn	Fe	Co $\text{Co}(\text{NH}_3)_x^{2+}$	Ni $\text{Ni}(\text{NH}_3)_x^{2+}$
Ag $\text{Ag}(\text{NH}_3)_x^{2+}$	Tc	Ru $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	Rh $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	Pd $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
Au $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	Re	Os	Ir $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	Pt $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

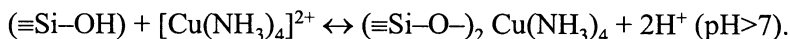
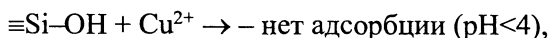
Достаточно эффективным способом регулирования адсорбции является изменение знака заряда иона наносимого соединения. Но применить этот подход не всегда удастся, поскольку не для всех наносимых соединений, используемых при приготовлении катализаторов, можно получить предшественник в анионной или катионной форме. В табл. 14 приведены анионные и аммиачные катионные комплексы для некоторых наиболее часто используемых при приготовлении катализаторов металлов I-б, VII-а и VIII групп [179].

В некоторых случаях положительных результатов удастся достичь при использовании предшественника одного заряда, изменив pH ИЭТ носителя путем предварительного модифицирования его поверхности. Так, модификация поверхности оксида алюминия фтором приводит к уменьшению pH ИЭТ, а модификация магнием – к его увеличению.

Управление адсорбционным взаимодействием возможно за счет изменения механизма адсорбции. Так, модифицирование поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ионами  $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  способствует протеканию адсорбции  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  по механизму анионного обмена, в то время как модифицирование ее ионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  вызывает протекание адсорбции  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  по механизму лигандного замещения [181].

Важную роль pH пропиточного раствора и в особенности разницы значений между pH раствора и ИЭТ носителя можно продемонстрировать на примере адсорбции соединений меди на поверхности силикагеля. Хорошо известно, что на силикагеле адсорбция из водного раствора азотнокислой меди не

протекает, хотя медь и находится в катионной форме. Это обусловлено тем, что растворы азотнокислой меди вследствие гидролиза имеют кислую реакцию. Однако при доведении pH раствора до 7–8 путем добавления аммиака адсорбция становится существенной, но, как нетрудно заметить, сорбируется здесь уже аммиачный комплекс меди:



При регулировании процесса сорбции путем изменения pH пропиточного раствора необходимо учитывать два важных фактора. Первый состоит в том, что при переходе в сильноокислые или сильнощелочные растворы существенно увеличивается (рис. 80) растворимость таких важных носителей как оксид алюминия и силикагель [179].

Второй важный фактор – это возможное изменение состава комплексов в зависимости от pH раствора. В качестве примера в табл. 15 приведен состав комплексов Mo(VI) при различных pH пропиточного раствора. Интересно отметить, что если в щелочной среде доминирует мооядерный комплекс  $\text{MoO}_4^{2-}$ , то в кислых средах преобладают полиядерные комплексы [184]. В процессе нанесения молибдена из кислых растворов с поверхностью алюмооксидного носителя взаимодействуют полимерные анионы  $(\text{Mo}_8\text{O}_{26})^{4-}$  и  $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ , что приводит к образованию на поверхности носителя преимущественно островковых полимолибдатных структур.

Таблица 15. Влияние pH пропиточного раствора на состав ионов Mo(VI)

pH	Состав молибдат-ионов
> 8	$\text{MoO}_4^{2-}$
6–8	$\text{MoO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$
2–6	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$
1–2	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$

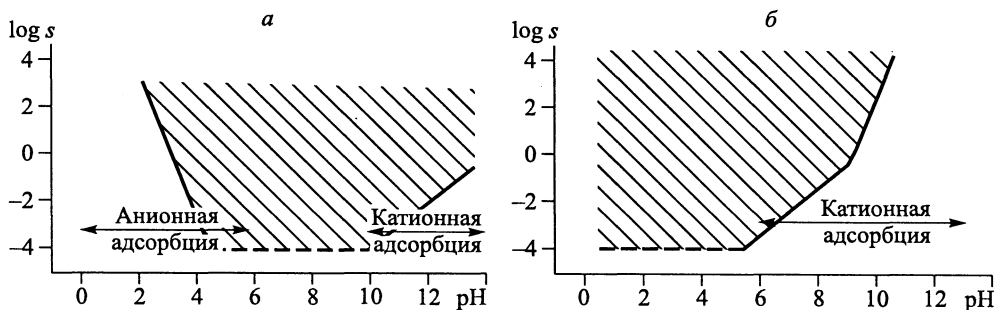


Рис. 80. Влияние pH раствора на растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{SiO}_2$  (б).

## 9.7. Распределение активного компонента в нанесенных катализаторах по зерну носителя

### 9.7.1. Типы распределения

Важнейшим свойством нанесенных катализаторов является характер распределения активного компонента по зерну носителя [11, 176, 185]. По этому параметру катализаторы приняты делить на четыре основных типа, схематически представленных на рис. 81. Заштрихованная зона на рисунке относится к активному компоненту в сечении цилиндрического экструдата или сферического зерна катализатора. На рис. 81 под каждым типом распределения приведены возможные изменения концентраций активного компонента по радиусу зерна носителя. Очевидно, что концентрационные зависимости 1–4 являются идеальными вариантами распределения, которые очень редко реализуются на практике в отличие от представленных кривыми 5–11.

**1. Равномерное распределение.** В катализаторах данного типа активный компонент равномерно распределен по всему объему носителя. Использование таких катализаторов наиболее целесообразно и эффективно для проведения медленных реакций, протекающих в кинетической области, когда  $W_{\text{диффузии}} \gg W_{\text{хим.реакции}}$ .

**2. «Корочковое» распределение.** У катализаторов этого типа активный компонент сосредоточен у периферии гранулы носителя. Такое распределение становится выгодным в случае быстрых реакций, протекающих во внутридиффузионной области ( $W_{\text{диффузии}} \ll W_{\text{хим.реакции}}$ ), когда внутренняя часть зерна все равно не используется.

**3. Распределение «яичный белок».** Активный компонент расположен в средней области, удаленной как от центра, так и от внешней поверхности зерна. Такое распределение может быть полезно, когда центральная часть зерна не используется из-за диффузионных ограничений, а внешняя часть подвергается интенсивному истиранию или отравлению.

**4. Распределение «яичный желток».** В этом случае активный компонент не располагается на периферийной части носителя, а сконцентрирован ближе к центру зерна носителя. Катализаторы данного типа целесообразно применять для медленных реакций в случаях абразивного износа гранулы, например, при работе в движущемся или кипящем слое, а также отравления катализатора ядами.

Причины возникновения неравномерного распределения активного компонента, в первую очередь корочкового, заложены в самой методике приготовления катализаторов методом пропитки. Однако природа этого явления, а следовательно, и подходы к регулированию распределения различаются для катализаторов сорбционного и пропиточного типов.

Экспериментально информацию о распределении активного компонента по зерну носителя можно получить методом микрозондового анализа [176, 186] или методом  $^1\text{H}$  ЯМР-томографии [187]. Причем последний

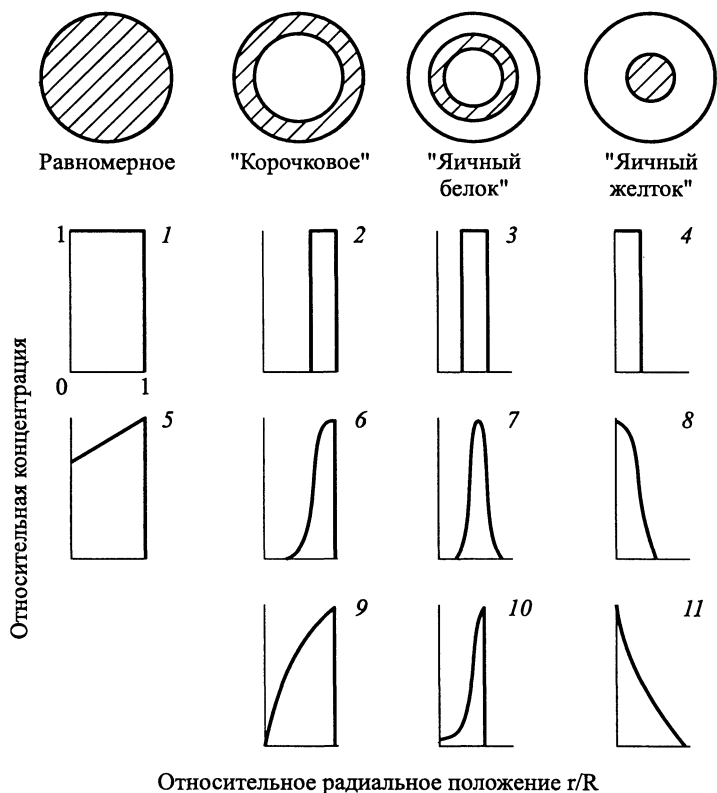


Рис. 81. Схематическое изображение распределения нанесенного компонента по зерну катализатора.

1–11 см. в тексте.

метод является неразрушающим и его можно применять для исследования динамики перераспределения гексахлорплатинат-иона во времени пропитки по грануле пористого оксида алюминия [187].

### 9.7.2. Причины возникновения неравномерного распределения активного компонента

Как отмечалось выше, катализаторы пропиточного и сорбционного типов могут быть получены в режимах капиллярной и диффузионной пропитки. Если пропитка осуществляется в капиллярном режиме и не сопровождается процессом адсорбции растворенного вещества, то регулирование распределения активного компонента на этой стадии можно осуществлять, рассчитав характерное время капиллярного всасывания  $t_k$  по уравнению [11, 176]

$$t_k = \frac{8R^2\mu}{\bar{r}\sigma\cos\theta}, \quad (56)$$

где  $t_k$  – характерное время капиллярного всасывания, когда пропиточный раствор полностью заполняет все поровое пространство носителя;  $R$  – радиус

зерна катализатора;  $\mu$  – вязкость раствора;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\theta$  – угол смачивания поверхности носителя;  $\bar{r}$  – радиус капилляра (средний радиус пор).

Очевидно, что при капиллярной пропитке однородное распределение наносимого вещества будет достигнуто, если время пропитки будет заведомо больше времени капиллярного всасывания  $\tau \gg t_k$ . В противном случае распределение будет неравномерным.

При пропитке в диффузионном режиме характерное время пропитки равно

$$t_d = \frac{R^2(1+P)\beta}{D_k \varepsilon}, \quad (57)$$

где  $t_d$  – время, за которое диффундирующее вещество достигает центра носителя с радиусом зерна  $R$ ;  $\beta$  – коэффициент извилистости;  $\varepsilon$  – порозность носителя;  $D_k$  – молекулярный коэффициент диффузии компонента в растворе;  $P$  – отношение между адсорбированным и неадсорбированным состоянием наносимого компонента в объеме носителя.

Равномерное распределение будет достигнуто при  $\tau \gg t_d$ . Из приведенной формулы видно, что время достижения равномерного распределения для пропиточных катализаторов ( $P \ll 1$ ) лимитируется только процессом диффузии и зависит от размера гранул, пористой структуры носителя и коэффициента диффузии наносимого соединения. В случае сорбционных катализаторов ( $P \gg 1$ ) процесс может уже лимитироваться процессом адсорбции. Для сильносорбирующихся веществ характерное время диффузионной пропитки может быть настолько велико, что равномерное распределение компонента не будет достигнуто, если концентрация наносимого вещества меньше, чем предельная сорбционная емкость носителя.

Как повлияет процесс сорбции на распределение активного компонента при пропитке в капиллярном режиме? В такой ситуации происходят одновременно процессы объемного перемещения пропиточного раствора под действием капиллярных сил, сорбции наносимого вещества и дополнительной диффузии компонента, если процесс сорбции является обратимым. Распределение активного компонента при ограниченной продолжительности пропитки будет определяться соотношением

$$\alpha = \frac{t_d}{t_k} = \frac{r\sigma(1+P)\beta \cos \theta}{8D\varepsilon\mu}. \quad (58)$$

При  $\alpha \ll 1$  растворенное вещество перемещается в глубь зерна вместе с раствором, обеспечивая возможность получения равномерного распределения.

При  $\alpha \gg 1$  преобладает диффузионный режим, и распределение активного компонента будет неравномерным.

Для того чтобы понять, при каких условиях могут возникнуть такие ситуации, подставим в уравнение (34) величины, характерные для водных растворов, и получим значение

$$\alpha = \frac{1,35r(1+P)}{\varepsilon}. \quad (59)$$

Из этого уравнения следует, что в случае сорбционных катализаторов, т. е.  $P > 1$ , во всех случаях  $\alpha > 1$ , т. е. общая скорость капиллярной пропитки лимитируется диффузией сорбирующегося компонента. Если величина  $P \gg 1$ , то скорость диффузии растворителя будет больше скорости диффузии активного компонента, и при  $\tau < t_d$  возникает «корочковое» распределение.

Таким образом, в зависимости от типа катализатора и характера взаимодействия носителя с пропиточным раствором механизм образования неравномерного распределения различен. При нанесении несорбирующегося соединения в режиме как капиллярной, так и диффузионной пропитки можно достигнуть однородного распределения простым способом за счет длительного выдерживания носителя в пропиточном растворе. Однако следует иметь в виду, что в процессе сушки катализатора вследствие капиллярного перемещения раствора может происходить существенное изменение распределения растворенного вещества внутри порового пространства носителя вплоть до выноса его на внешнюю поверхность и образования корочкового распределения. Для снижения степени перераспределения активного компонента прибегают к интенсификации процесса сушки или повышению вязкости пропиточного раствора. Для катализаторов сорбционного типа формирование распределения активного компонента происходит на стадии нанесения, и в процессе удаления растворителя на стадии сушки существенных изменений в распределении, как правило, не наблюдается.

### **9.7.3. Подходы к регулированию распределения активного компонента в катализаторах сорбционного типа**

Из анализа приведенных выше формул (56)–(58) можно предложить несколько различных вариантов получения адсорбционных катализаторов с равномерным распределением активного компонента по зерну носителя.

1. *Увеличение концентрации пропиточного раствора.* Глубина проникновения наносимого предшественника к центру зерна носителя будет увеличиваться с ростом  $c_0$ , и равномерное распределение может быть достигнуто, когда величина  $a$  будет приближаться к величине предельной сорбционной емкости носителя. Однако данный подход является не эффективным из-за существенного перерасхода активного компонента и увеличения доли пропиточной части в катализаторе.

2. *Уменьшение размера гранул.* Этот подход имеет технологические ограничения из-за роста гидравлического сопротивления слоя катализатора. Может применяться только для пылевидных катализаторов, эксплуатирующихся

в кипящем слое. Для гранулированных катализаторов возможным решением может быть использование носителей в виде колец, причем толщина стенки должна быть приблизительно равна двойной толщине «корочки». Очевидно, что данный подход связан с ограничениями механической прочности колец.

3. *Увеличение времени пропитки.* Поскольку процесс адсорбции является обратимым, то с увеличением времени пропитки возможно частичное перераспределение наносимого вещества в случае его слабого взаимодействия с поверхностью носителя. Однако для сильно сорбирующихся веществ такой подход не эффективен.

4. *Повышение температуры пропиточного раствора.* При таком подходе возможно увеличение скорости диффузии из-за увеличения коэффициента диффузии, уменьшения вязкости раствора и скорости десорбции с ростом температуры. Все это может способствовать увеличению глубины проникновения наносимого вещества.

Увеличение времени пропитки с одновременным повышением температуры пропиточного раствора позволяет получать достаточное равномерное распределение платины, нанесенной из растворов аммиаката платины на силикагель. Однако данный прием оказался не эффективным для платины, адсорбированной из растворов платинохлористоводородной кислоты на поверхности оксида алюминия. В этом случае достигнуть более равномерного распределения удалось с помощью введения в пропиточный раствор так называемых конкурентов сорбции. Очевидно, что такими конкурентами могут быть вещества, которые адсорбируются на поверхности носителя по аналогичному механизму. В то же время эти вещества не должны понижать каталитическую активность и селективность получаемого катализатора. При синтезе  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов наилучшими конкурентами оказались неорганические и органические кислоты. В литературе были детально изучены закономерности сорбции различных кислот как из однокомпонентных, так и из бинарных

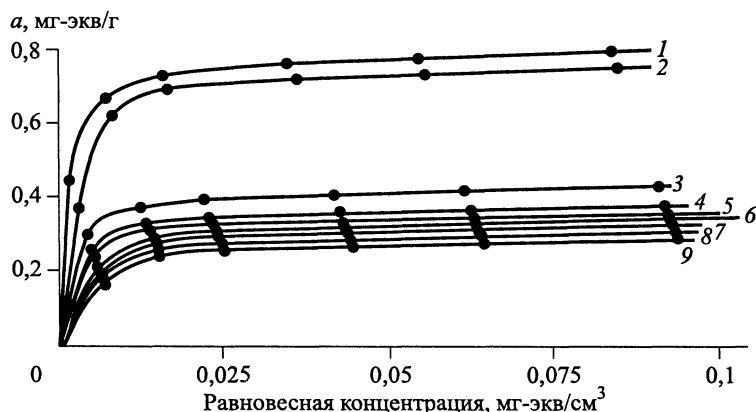


Рис. 82. Изотермы сорбции из водных растворов на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 20 °C.

1 —  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 2 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 —  $\text{HCOOH}$ , 4 —  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 5 —  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 6 —  $\text{HCl}$ , 7 —  $\text{HNO}_3$ , 8 —  $\text{HClO}_4$ , 9 —  $\text{HReO}_4$ .

Таблица 16. Условия получения различных типов макрораспределения из двухкомпонентных пропиточных растворов [43]

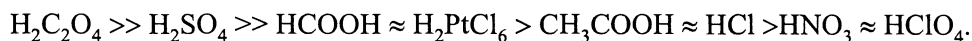
Распределение	Выбор конкурента		Характеристика пропиточного раствора
	природа, $K^{kc}$	количества, $f = S^{kc}/S_{\Sigma}^{kc}$	
○ Корочковое	$K^{kc} \ll K^{ak}$	0, $\ll 1$	$K^{ak}C_{ak} \ll K^{kc}C_{kc}$
● Равномерное	$K^{kc} < K^{ak}$	1	$K^{kc}C_{kc} > K^{ak}C_{ak}$
⊙ Кольцевое		$< 1$	
⊙ Центральное	$K^{kc} > K^{ak}$	1	$K^{kc}C_{kc} \gg K^{ak}C_{ak}$

Примечание.  $K^{kc}$ ,  $K^{ak}$  – константы Генри, определяемые из изотерм сорбции соответственно конкурирующего сорбата и предшественника активного компонента;  $S^{kc}$ ,  $S_{\Sigma}^{kc}$  – текущая и полная объемные емкости носителя по конкурирующему сорбату;  $f$  – степень использования сорбционной емкости носителя;  $C_{kc}$ ,  $C_{ak}$  – концентрации соответственно конкурента и металлокомплекса в пропиточном растворе.

водных растворов с  $H_2PtCl_6$ . Изотермы сорбции кислот-конкурентов приведены на рис. 82 [176].

При анализе полученных изотерм и кинетики адсорбции были получены следующие ряды [176]:

*Статическая объемная емкость*



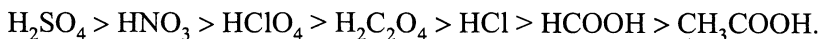
*Избирательность сорбции* (в соответствии со значениями констант сорбции)



*Кинетический ряд сорбции*



*Степень замедления сорбции платины кислотами-конкурентами*



Регулируя природу вводимого конкурента, его концентрацию, последовательность введения конкурента и время пропитки, можно получить желаемые распределения платины по зерну носителя. Условия получения различных типов распределения суммированы в табл. 16. Для получения равномерного распределения платины необходимо использовать слабо сорбирующиеся конкуренты, например, соляную или уксусную кислоты. Как видно из рис. 83, введение HCl при увеличении ее концентрации приводит к выравниванию распределения платины по грануле носителя по сравнению с пропиткой без конкурента сорбции [186].

Другие типы распределения платины, типа «яичный белок» или «яичный желток», удобнее получать, используя в качестве конкурента сорбции сильно сорбирующееся вещество – щавелевую кислоту. Глубина распространения



Pt, мас. %

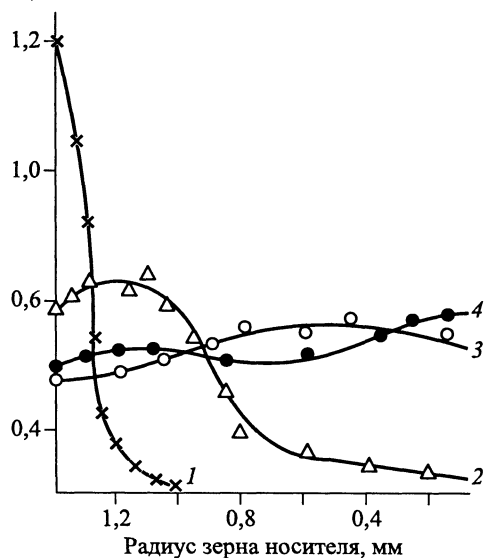


Рис. 83. Радиальные профили концентрации платины (0,55 мас. % Pt) по сечению гранул Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов, полученных нанесением H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

1 — из водного раствора без конкурента сорбции; 2, 3 — из раствора в 0,1 н и 0,2 н HCl соответственно; 4 — на носитель, обработанный 0,2 н HCl.

фронта сорбции платины к центру носителя и величина его отступления от внешней поверхности гранулы катализатора регулируются концентрацией щавелевой кислоты и временем пропитки. Наиболее четкие границы получаются, если носитель предварительно перед проведением сорбции платины обрабатывать водным раствором щавелевой кислоты, а нанесение как конкурента сорбции, так и затем платины проводить в диффузионном режиме.

## 9.8. Современные тенденции в области развития методов нанесения

### 9.8.1. Метод "deposition – precipitation"

К относительно новым тенденциям в области развития методов нанесения относится метод нанесения осаждением (deposition – precipitation или DP-метод в англоязычной литературе). Основы метода DP были заложены еще в середине 80-х годов прошлого века, но интенсивное развитие он получил в последние 10–15 лет [139, 140]. Как нетрудно заметить из самого названия, метод основан на использовании закономерностей процесса осаждения в методе нанесения из жидкой среды. Он аккумулировал в себе все достижения метода осаждения, связанные с целенаправленным регулированием состояния осаждаемых частиц, их размера и распределения по размерам.

Метод DP может быть использован при нанесении предшественников на поверхность носителя в виде:

- золь металлов [57],
- полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) металлов [188],
- золь или осадков гидроксидов [139, 140].

Чем вызвана необходимость, или иными словами, когда выгодно применять метод DP? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо подчеркнуть, что при использовании метода DP удастся получать дисперсные частицы (с размером 4 нм и меньше) с узким распределением по размерам. Поэтому одной

из основных причин использования данного метода может быть слабая или практически отсутствующая способность соединений некоторых металлов адсорбироваться на поверхности носителя, как, например, это обычно наблюдается при нанесении неорганических солей Fe(III) на поверхность  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вторая причина может быть связана с тем, что при адсорбции некоторых хлоридных комплексов благородных металлов поверхность дисперсных металлических частиц загрязняется ионами хлора, которые очень часто являются каталитическими ядами в некоторых реакциях. Такая ситуация, например, наблюдается при синтезе золотых катализаторов окисления CO, приготовленных адсорбцией комплекса  $[\text{AuCl}_4]^-$  на поверхности различных оксидных носителей [189–191]. При нанесении предшественника золота в виде частиц его гидроксида отравляющее действие ионов хлора резко снижается.

Еще ряд причин использования метода DP можно найти при рассмотрении закономерностей нанесения палладия на углеродные носители [174]. Здесь при формировании в процессе нанесения коллоидных частиц  $[\text{Pd}(\text{OH})_2]_n$  (где  $n - 100$ ) с размером 2,0–2,4 нм удастся предотвратить их проникновение в тонкие поры углеродного носителя и исключить формирование в микропорах большого количества частиц металла, хотя и очень мелких, но недоступных для реакционных газов. Способность палладия в гидроксидной форме восстанавливаться при более низких температурах, по сравнению с его хлоридными комплексами, является также благоприятным технологическим аспектом при синтезе Pd/C-катализаторов [174].

При получении катализаторов DP-методом через стадию формирования ПГК и осадков гидроксидов в качестве исходных реагентов обычно применяют те же соединения, что и в традиционных методах нанесения и осаждения. Так, например, Pd/C-катализаторы готовят с использованием растворимых в воде соединений  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  или  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , для приготовления Au- и Pt-содержащих катализаторов используют соответственно золото- и платинохлористоводородную кислоты. Осаждение обычно производят NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или с помощью мочевины. В методе DP нет ограничений по использованию всех основных оксидных и углеродных носителей.

В методическом плане реализация DP-метода возможна тремя способами [174]:

1. Осадитель добавляется к носителю, суспендированному в растворе предшественника активного компонента.
2. Раствор предшественника добавляется к суспензии носителя в щелочном растворе.
3. Раствор предшественника смешивается со щелочным агентом, для того чтобы получить коллоидные соединения предшественника в форме ПГК или золь, и далее этот раствор контактирует с носителем.

Последний метод наиболее удобен при нанесении на гранулированные носители. Однако здесь необходимо прибегать к специальной стабилизации коллоидных частиц, чтобы исключить их коагуляцию в объеме до стадии проникновения раствора в поры носителя. Наиболее распространен первый

способ приготовления. Хотя суть метода в общем плане понятна, механизм протекания отдельных стадий в процессе образования осадков на поверхности еще недостаточно ясен.

В целом процесс нанесения в ДР-методе состоит из двух стадий [37, 140]:

1) осаждение из объема раствора, находящегося как в порах носителя, так и над носителем;

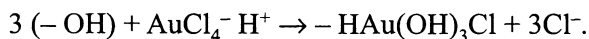
2) взаимодействие осадка с поверхностью носителя.

Количество соли в исходном растворе рассчитывается исходя из желаемого количества вещества, которое необходимо осадить на поверхности носителя. Однако, поскольку в данном методе используется очень большой объем пропиточного раствора по отношению к объему пор носителя, то количество растворенного вещества в растворе над носителем значительно превышает его величину в поровом пространстве. По этой причине, если процесс осаждения проводить неправильно, то значительная доля осадка может образовываться в объеме раствора над носителем, а не в его порах. Естественно, что такого нежелательного явления стремятся избегать.

Хорошей дисперсности и гомогенности активной фазы удастся достигнуть, когда в процесс осаждения вовлекаются поверхностные ОН-группы носителя [140]. Самопроизвольно такой процесс осаждения протекает при контакте носителей с растворами легкогидролизуемых солей. В нашей работе такой процесс «поверхностного» осаждения наблюдался при контакте водных растворов солей Cu(II) и In(III) с поверхностью оксида алюминия, цинк- и магний-алюминиевой шпинелей [177]. Однако, поскольку концентрация таких групп на поверхности ограничена, то для увеличения количества осаждаемого вещества приходится вводить дополнительное количество щелочного осадителя. В этом случае процесс осаждения сильно зависит:

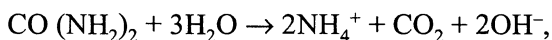
от концентрации соли в растворе,  
рН, времени и температуры осаждения,  
скорости добавления осадителя.

Обычно осаждение проводят из очень разбавленных растворов при медленном добавлении осадителя. Оптимальные величины рН и температуры осаждения, естественно, определяются природой осаждаемого гидроксида, а для одного и того же гидроксида зависят еще и от природы носителя. Поверхность носителя в этом случае действует как нуклеирующий агент [189, 190], т. е. она способствует образованию зародышей новой твердой фазы, на которой впоследствии формируются частицы гидроксида. Возможно, что важную роль здесь тоже играют гидроксильные группы. Так, было показано [192], что при осаждении золота на  $\text{TiO}_2$  щелочью NaOH максимальное содержание Au достигается при рН (рН – 6) изоэлектрической точки  $\text{TiO}_2$ , т. е. когда заряд поверхности нейтральный. Предполагается, что на поверхности сначала протекает реакция



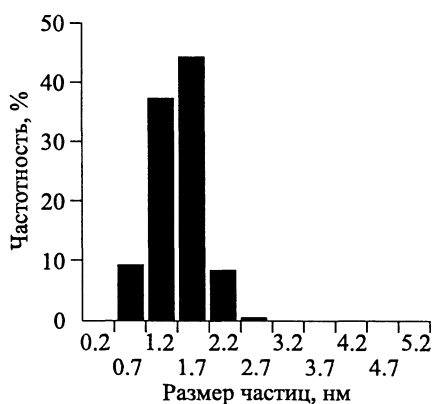
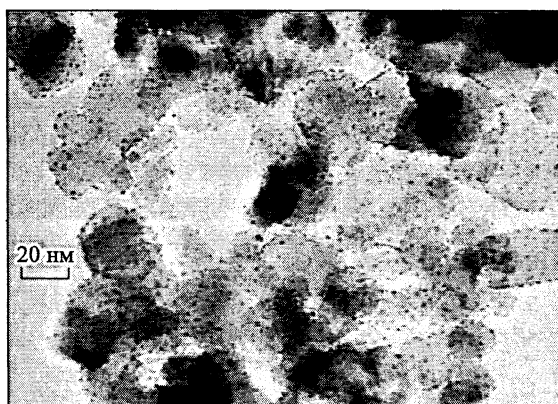
Затем, когда рН раствора достигает рН ИЭТ носителя, поверхностные комплексы  $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$  начинают действовать как центры зародышеобразования для  $\text{Au}(\text{OH})_3$ .

Выше уже отмечалось, что ключевым фактором этого приготовления является предотвращение осаждения далеко от поверхности носителя. В этом плане метод гомогенного осаждения–нанесения с использованием мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  в качестве осаждающего агента позволяет избежать локального увеличения рН и осаждения гидроксида металла в растворе [140]. Мочевина добавляется к носителю вместе с раствором исходной соли. При медленном нагревании раствора происходит постепенное выделение  $\text{OH}^-$ -ионов по всему объему раствора за счет гидролиза мочевины по реакции



образование зародышей гидроксидных частиц происходит на поверхности носителя. По мере снижения концентрации осаждаемого компонента и осадителя

а



б

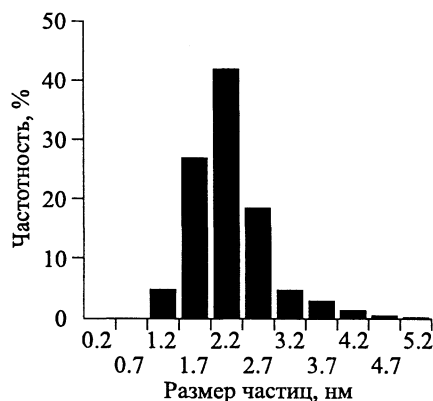
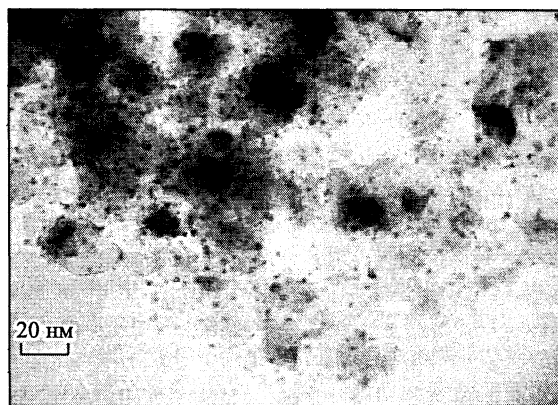


Рис. 84. ЭМ-снимки и гистограммы частиц Au в 8%Au/TiO<sub>2</sub>-катализаторе, приготовленном ДР-методом с использованием мочевины. Температура восстановления в H<sub>2</sub>: 120 °С (а); 500 °С (б).

в порах за счет диффузии осуществляется дополнительный приток реагентов из объема пропиточного раствора.

Такое эффективное действие мочевины хорошо иллюстрируется на примере получения Au/TiO<sub>2</sub>-катализатора. Если осаждение проводить NaOH, то для получения очень дисперсных частиц с размером 2–3 нм можно нанести только 3 мас.% Au, при номинальном содержании его в растворе 13 мас.%. Попытки нанести большее количество золота приводят к образованию значительно более крупных частиц или выпадению осадка в объеме раствора. Нанесение с мочевиной позволяет получать такие же высокодисперсные частицы при значительно большем содержании Au (до 8 мас.%), при этом удастся достигнуть практически 100%-го извлечения золота без выпадения его в объеме раствора [190]. Полученные таким методом частицы золота, как видно из рис. 84, не только обладают высокой исходной дисперсностью, но достаточно устойчивы к спеканию при повышении температуры восстановления до 500 °C [191].

В целом, завершая рассмотрение метода DP, можно заключить, что помимо перечисленных выше преимуществ, метод, основанный на использовании в качестве осадителя мочевины, наиболее подходит для приготовления высокодисперсных нанесенных катализаторов с содержанием активного компонента 10–20 мас. % [191].

### 9.8.2. Одностадийный золь–гель-метод

В последние годы интерес исследователей, работающих в области золь–гель-химии, проявляется в достаточно нетривиальной для этого метода сфере, а именно, к синтезу нанесенных металлических катализаторов, таких как Pt/SiO<sub>2</sub>, Pd/SiO<sub>2</sub>, Ru/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub> и др. [149]. По сравнению с традиционными путями приготовления таких катализаторов, часто использующими две обязательные процедуры: предварительный синтез носителя и последующее нанесение активного металла на этот носитель различными методами, золь–гель-химия позволяет осуществлять процесс синтеза носителя и нанесение предшественника металла в одну стадию. При этом ряд исследователей подчеркивают, что синтез таких катализаторов по золь–гель-маршрутам позволяет получать высокую дисперсию металлов на гелях точно управляемой текстуры.

При использовании золь–гель-метода для приготовления нанесенных металлов можно выделить два четко различающихся подхода.

- Первый основан на сочетании золь–гель-метода синтеза носителя с органическим алкоксидом, таким как ТЕОС для SiO<sub>2</sub> или ТБОА для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с одновременным введением предшественников в виде традиционно используемых в методах нанесения неорганических солей: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, PdCl<sub>2</sub>, Pd (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, RuCl<sub>3</sub> и т. д. [149].

- Второй подход стал развиваться в последние десять лет, и он основан на закреплении металлического предшественника на самых ранних этапах

формирования системы, а именно на стадии, предшествующей гидролизу используемого алкоксида [193–198].

Коротко рассмотрим основные идеи приготовления металлических катализаторов в рамках этих двух подходов. Технологические особенности первого подхода можно оценить при анализе схем трех различных методов синтеза Pt/SiO<sub>2</sub>-катализатора.

- В первом методе алкоксид (ТЭОС), растворитель – спирт, вода (или водный раствор аммиака) и исходное соединение металла смешиваются для получения реакционной смеси, в которой происходит формирование геля. Водный раствор аммиака добавляется для получения высоких значений pH.

- Во втором методе ТЭОС добавляется прикапыванием к водному раствору исходного соединения металла.

- Третий метод заключается в добавлении водного раствора соединения металла к свежесформированному гелю [199].

Текстурные характеристики получаемого ксерогеля, как и в случае однокомпонентных систем, зависят от параметров золь–гель-метода (pH,  $m$ ,  $t$ ,  $\tau$ ), а дисперсность получаемого металла сильно зависит от природы используемого металлического предшественника. Так, экспериментально было показано [200], что при использовании в качестве предшественника H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (pH 1,4) и соотношении H<sub>2</sub>O/ТЭОС = 6 при одинаковом содержании металла дисперсность платины в восстановленном при 400 °С катализаторе составляла всего 18 %, при этом образовывался микропористый силикагель (радиус пор  $r < 2$  нм) с высокой удельной поверхностью (653 м<sup>2</sup>/г), но низкой пористостью (0,28 см<sup>3</sup>/г). При той же величине  $m = 6$  дисперсность платины достигала 80 % при использовании в качестве предшественника Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (pH 4). При этом результирующая поверхность носителя была ниже (480 м<sup>2</sup>/г), а пористость чуть выше ( $r = 4$  нм). Образец, полученный с использованием Pt(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, имел большую удельную поверхность (632 м<sup>2</sup>/г) и среднюю величину дисперсности металла (48 %). Полученные данные по дисперсности хорошо согласуются с известной из традиционных методов нанесения различной способностью данных соединений адсорбироваться на поверхности силикагеля.

Пока достаточно трудно оценить преимущества описанного выше подхода к синтезу нанесенных металлических катализаторов по сравнению с существующими традиционными методами пропитки и сорбции. Отметим, что одно из возможных преимуществ такого метода четко проявляется при синтезе металлических систем, нанесенных на высокодисперсные ксерогели и аэрогели, приготовленные по золь–гель-методу. Обычные методы нанесения из водных растворов здесь менее пригодны, так как в присутствии жидкой среды пропиточного раствора происходит резкое уплотнение структуры аэрогеля или ксерогеля, сопровождающееся снижением не только объема пор, но и удельной поверхности [199, 200]. Для Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов, приготовленных по одностадийному золь–гель-методу, некоторые исследователи [201] выделяют также следующие преимущества: возможность получения носителя после всех термических обработок с очень высокой удельной поверхностью

(до 450 м<sup>2</sup>/г), высокая дисперсность нанесенной платины, высокая устойчивость к дезактивации коксовыми отложениями.

### 9.8.3. Метод совместного гелеобразования

Теперь остановимся на другом, новом подходе синтеза нанесенных металлических катализаторов с использованием золь–гель-метода, который часто называют методом *cogelation*, или совместного гелеобразования [196]. В этом подходе используется модифицированный алкоксид типа  $(\text{RO})_3\text{Si} - \text{X} - \text{A}$  [195–198], в котором функциональная органическая группа А способна формировать хелатный комплекс с катионом металла подобно палладию, платине, никелю, серебру, меди и т. д. Связывание этого комплекса с группой  $(\text{RO})_3\text{Si}$  осуществляется через инертную, устойчивую к гидролизу разделительную группировку X. Совместная конденсация таких молекул с гелеобразующим компонентом  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  приводит к формированию материала, в котором металл закреплен в матрице  $\text{SiO}_2$  (рис. 85) [198].

Суть метода синтеза таких катализаторов состоит в том, что одно из возможных металлоорганических соединений предшественника, такое как ацетиацетонат палладия ( $\text{Pd}[\text{C}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-\text{CH}_3)_2]$ ), ацетат серебра(I) ( $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{CO}(\text{O}-)]$ ), или ацетат меди ( $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{CO}(\text{O}-)]$ ), смешивается в спиртовом растворе в определенном мольном отношении с модифицированным соединением гелеобразующего алкоксида  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  (EDAS).

Получаемую жидкую вязкую массу перемешивают при комнатной температуре до образования комплексного раствора определенного цвета. Затем к данной смеси добавляется стандартный алкоксид, например ТЕОС, и после этого прибавляется водно-спиртовой раствор аммиака. Аммиак используется для поддержания определенного уровня pH смеси. Смесь тщательно перемешивают, сосуд герметизируют и нагревают до 70 °С, выдерживая при этой температуре 3 дня для осуществления процесса гелеобразования и старения геля. После этого гель сушат под вакуумом, прокаливают и восстанавливают при температурах 350–400 °С. Металлический комплекс, связанный с EDAS, действует как нуклеирующий агент в формировании частиц кремнезема [196, 198]. Комплексом адсорбционных и каталитических методов установлено, что конечный катализатор состоит в основном из полностью доступных высокодисперсных частиц металла (для частиц Pd диаметр около 3 нм), расположенных внутри первичных частиц кремнезема. Такая доступность обусловлена

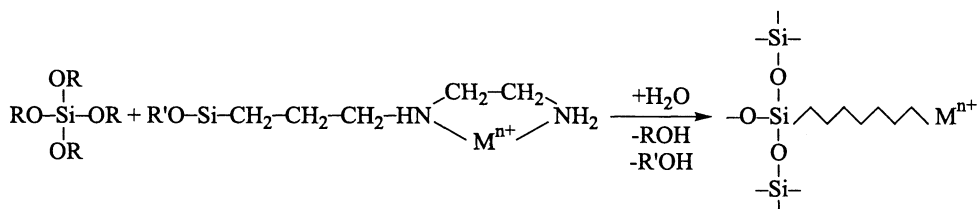
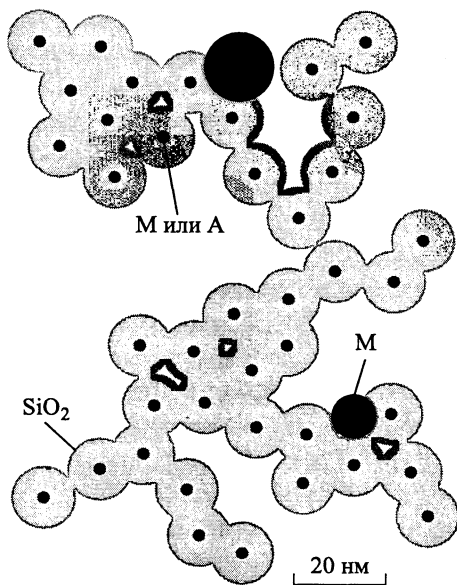


Рис. 85. Схема закрепления соединения металлического предшественника на  $\text{SiO}_2$ -матрице ( $\text{M}^{n+}$  –  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Cu}^{2+}$ ).

Рис. 86. Структурная модель нанесенного металлического катализатора, полученного методом совместного гелеобразования (М – металл: Pd, Ag, Cu; А – Pd–Ag-сплав).



микропористостью этих частиц, со средним размером пор около 0,8 нм. Сами первичные частицы силикагеля формируют агрегаты более крупных размеров. Часть более грубодисперсных частиц металла, особенно это характерно для Ag и в меньшей степени для Pd и Cu, может находиться на внешней поверхности этих агрегатов. Модель описанной структуры представлена на рис. 86.

Характерной чертой нанесенных систем, полученных методом совместного гелеобразования, является высокая устойчивость микродисперсных металлических частиц к спеканию, поскольку их перегруппировка и миграция по поверхности сильно затруднены из-за того, что они находятся как бы в ловушках микропористых частиц силикагеля [198]. Однако данные преимущества вряд ли перекроют несомненные недостатки метода, связанные с использованием достаточно редких и дорогостоящих металлоорганических соединений.

## 9.9. Термическая обработка нанесенных катализаторов

Следующая стадия после нанесения активного компонента – стадия сушки, целью которой является удаление растворителя из пор носителя. Если наносимое вещество достаточно прочно связано с поверхностью носителя, то существенных изменений в состоянии адсорбированного или закрепленного вещества не происходит. Для пропиточных катализаторов ситуация более сложная – именно на этой стадии при достижении концентрации насыщения за счет уменьшения количества растворителя происходит процесс осаждения (для легко кристаллизующихся солей осложненное процессом кристаллизации) наносимого вещества в порах носителя. Фактически, реальное нанесение предшественника активного компонента на поверхность носителя для пропиточных катализаторов происходит на стадии сушки. Поскольку детали механизмы перераспределения жидкости в порах носителя и растворенного компонента рассматриваются в монографии [150], мы не будем здесь останавливаться на этом вопросе. Отметим только те факторы, управление которыми позволяет в той или иной степени регулировать распределение и дисперсность наносимого вещества в процессе сушки.



В целом доля грубодисперсного осадка, вынесенного на внешнюю поверхность или макропоры носителя, определяется:

количеством наносимой соли;  
растворимостью соли в условиях сушки;  
вязкостью пропиточного раствора;  
поверхностным натяжением на границе пропиточный раствор–носитель;  
текстурными характеристиками носителя.

От этих параметров существенно зависит и выбираемый режим сушки. Обычно для снижения неравномерности распределения активного компонента рекомендуется сушку проводить в быстром режиме с принудительным отводом паров растворителя. Однако повышение вязкости пропиточного раствора простой заменой одной соли на другую, например нитратов на ацетаты, или введение специальных добавок, таких как этилцеллюлоза, может существенно снизить неравномерность распределения в процессе сушки.

Нанесенные катализаторы в зависимости от природы активного компонента после завершения процесса сушки можно условно разделить на три неравнозначные группы:

1. *Каталитические системы на основе нанесенных неорганических солей.*

Эти системы не подвергаются дальнейшей термической обработке, и режим их эксплуатации определяется термической устойчивостью солей. Важной особенностью этих систем является способность некоторых солей самодиспергироваться, «растекаться» в твердом состоянии по поверхности носителя.

2. *Каталитические системы на основе закрепленных металлокомплексов (в особенности металлоорганических комплексов).*

Эти системы пытаются использовать с целью сочетания положительных свойств гомогенного и гетерогенного катализа. Несомненно, что и в данном случае нанесенные системы не подвергаются термическим воздействиям, приводящим к необратимым разрушениям структуры закрепленных комплексов.

3. *Каталитические системы на основе нанесенных оксидов и металлов.*

Основным этапом получения этих систем является термическая обработка, приводящая к разложению нанесенных или закрепленных соединений.

Катализаторы последней группы наиболее многочисленны, и далее будут рассмотрены основные закономерности их формирования в процессе термических обработок. Процесс термообработки в окислительной или восстановительных средах с целью перевода нанесенного соединения в активную форму часто называют *термической активацией*. Здесь уместно отметить, что многие закономерности, рассмотренные в разделе 7 и посвященные процессам термического разложения объемных фаз, не в полном объеме справедливы для нанесенных систем. Два важных обстоятельства влияют на протекание процессов в нанесенных системах: размер частиц, носитель.

Размерный фактор проявляется по той причине, что в соответствии с уравнением Гиббса–Томсона может понижаться температура фазового превращения с уменьшением размера частиц. В первую очередь это будет прояв-

ляться для частиц, отложившихся в очень узких порах носителя. Но наиболее важную роль играет природа и сила взаимодействия в системе нанесенное соединение–носитель на различных этапах приготовления.

В целом на процесс формирования активного компонента влияют следующие факторы:

- 1) среда и температура термообработки катализатора;
- 2) природа носителя и природа исходных, промежуточных и конечных продуктов превращения нанесенного соединения.

### **9.9.1. Нанесенные оксидные катализаторы**

Термообработку – активацию нанесенных оксидных катализаторов проводят, как правило, в окислительной среде, реже в токе инертного газа или вакууме.

При прокаливании в окислительной среде протекают следующие процессы:

- Разложение предшественников и образование зародышей новой фазы оксидных частиц.
- Рост зародышей образовавшейся оксидной фазы.
- Параллельный процесс взаимодействия между носителем и промежуточными или конечными формами оксидных частиц активного компонента – определяется химической природой носителя и нанесенного оксида, а также дисперсностью нанесенных оксидных частиц.
- Спекание нанесенных частиц оксида или более глубокое химическое взаимодействие при высоких температурах прокаливания.

Можно выделить несколько различных состояний нанесенных компонентов, определяемых силой взаимодействия с носителем, содержанием нанесенного оксида и способом приготовления [202]:

*1. Частицы нанесенной дисперсной оксидной фазы и носителя полностью разделены.* Это указывает на слабое взаимодействие между компонентами. В этом случае формируются кристаллические частицы нанесенного оксида. Данное состояние реализуется:

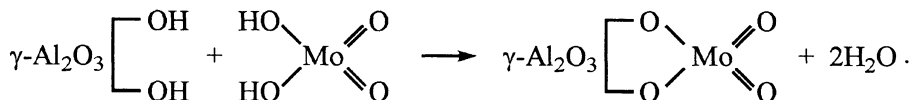
- когда носитель и нанесенный оксид по своим кристаллохимическим характеристикам не способны образовывать твердых растворов или химических соединений и катализатор прокален при достаточно высоких температурах;
- когда катализатор получен методом пропитки и нанесенный предшественник находится в грубодисперсной форме;
- когда содержание нанесенного оксида превышает монослойное покрытие.

*2. Формирование изолированных поверхностных катионов, кластеров, монослойного или бислойного (растворение в приповерхностном слое носителя) покрытия нанесенного оксида.*

Эта ситуация достаточно часто встречается при приготовлении различных оксидных катализаторов и обусловлена более сильным химическим взаимодействием между носителем и нанесенным оксидом. Образование изолиро-

ванных, закрепленных поверхностных ионов и кластеров  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$  было обнаружено на низкотемпературных модификациях  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Типичным примером образования монослойного покрытия может служить состояние оксида молибдена  $\text{MoO}_3$  на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовленного закреплением мооядерного комплекса молибдена путем взаимодействия с гидроксильными группами носителей и прокаленных в мягких условиях по схеме



Разнообразные модели строения нанесенных частиц оксида ванадия были предложены в литературе для системы  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  [75–78]. Для малых покрытий  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$  на носителе формируются изолированные монооксованадиевые тетраэдрические структуры, сильно взаимодействующие с поверхностью носителя, с одной терминальной связью  $\text{V}=\text{O}$  и тремя связями типа  $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$ .

Вторая модель в качестве структурного компонента использует полимерные дискретные группы типа  $(\text{O}=\text{V}-\text{O}-\text{V}=\text{O})_n$ . С увеличением покрытия доля полимерных форм по сравнению с мономерными для  $\text{TiO}_2$  возрастает.

Для третьей модели в качестве основной структурной единицы используют диоксо-ванадилъную группу  $\text{O}=\text{V}=\text{O}$ . Активные центры с диоксо-ванадилъной группой  $\text{O}=\text{V}=\text{O}$  не являются стабильными и реконструируются в димерную форму, в которой ванадилъные группы  $\text{V}=\text{O}$  связаны через кислород двумя мостиковыми связями  $\text{V} < (2\text{O}) > \text{V}$ .

В целом для системы  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$  экспериментально было установлено, что структура монослойного покрытия катализатора отличается от кристаллической структуры  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

*3. Образование твердых растворов или новых химических соединений с носителем.*

Это тип наиболее сильного взаимодействия. При этом различают образование твердых растворов с ограниченной растворимостью, как в случае растворения катионов  $\text{Cr}^{3+}$  в решетке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [203], и образование гомогенных растворов  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  с оксидом алюминия. При высоких содержаниях нанесенного оксида и высоких температурах прокаливания здесь возможно образование фаз шпинельной структуры типа  $\text{MeAl}_2\text{O}_4$ . В качестве другого примера образования новой фазы можно привести формирование гидроксисиликата никеля в  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ -катализаторе при прокаливании при высоких температурах.

При значительном исходном содержании  $\text{MoO}_3$  (например, 20 мас.%  $\text{MoO}_3$ ) на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит образование фазы  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  [202]. Важным фактором, способствующим образованию твердых растворов или новых соединений, является изоморфность структуры решетки оксида и носителя, а также высокая дисперсность нанесенного оксида, которая закладывается за

счет закрепления его предшественника на стадии нанесения. Высокая дисперсность нанесенного оксида облегчает протекание твердофазной реакции взаимодействия с оксидом носителя. Примером такого явления служит частичное растворение высокодисперсного оксида ванадия в анатазе при прокаливании  $V_2O_5/TiO_2$ -катализатора.

Важно отметить, что образование твердых растворов и стехиометрических соединений очень часто играет отрицательную роль при формировании катализатора, так как при этом образующиеся новые объемные соединения, как правило, обладают меньшей каталитической активностью.

В целом для одного и того же нанесенного оксида можно определить его поведение в зависимости от его содержания и природы носителя и, наоборот, – для определенного носителя поведение нанесенных оксидов. Подтвердим эту мысль на примере оксида молибдена, нанесенного на различные носители [202]. Раздельное формирование компонентов наблюдается в системе  $MoO_3-\alpha-Sb_2O_4$ . Образование слабо закрепленного монослойного покрытия возможно на поверхности силикагеля, анатаза –  $TiO_2$  (до 50 % от теоретического). Самопроизвольное «растекание» (или диспергирование) частиц оксида молибдена наблюдается на  $MgO$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ . При нанесении оксида молибдена на  $TiO_2$  выше 50 % от монослоя происходят формирования трехмерной аморфной фазы и эпитаксиальный рост частиц  $MoO_3$ . На поверхности  $Al_2O_3$ , как это уже было показано выше, образуется стабильное, практически полное монослойное покрытие и происходит самопроизвольное диспергирование частиц оксида молибдена. Все это сопровождается сильным модифицированием свойств  $MoO_3$ .

Разделение нанесенных оксидов на три типа состояний является достаточно условным, так как на практике для одного и того же катализатора при определенном содержании нанесенного компонента и в зависимости от условий нанесения могут реализоваться сразу несколько состояний. Наиболее ярким примером, подтверждающим этот вывод, являются промотированные добавками оксидов калия  $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторы дегидрирования парафинов  $C_3-C_5$ . Было установлено, что нанесенный оксид хрома может находиться после термической обработки в окислительной среде в пяти различных состояниях [204–207]:

1. Две разновидности оксида хрома в высших степенях окисления  $Cr^{6+}$ :

- ионы  $Cr^{6+}$ , связанные с поверхностью носителя и не удаляемые простой промывкой в воде. По нашим данным [207], эти ионы, восстанавливаясь в реакционной среде, дают активные, но «малоселективные» в реакции дегидрирования ионы  $Cr^{3+}$ ;

- свободные – растворимые в воде хроматы, которые в реакционной среде восстанавливаются с образованием активных и «селективных» высокодисперсных частиц ионов хрома в степени окисления  $3+$ .

Суммарное количество ионов  $Cr^{6+}$  в исходном катализаторе составляет около 1,0–1,5 % и определяется величиной удельной поверхности носителя и содержанием промотирующих добавок [206, 207].

2. Хром в степени окисления  $Cr^{3+}$  в трех различных состояниях:

- ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в вакансиях носителя – твердый раствор на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Этот хром не принимает участие в реакции дегидрирования, но играет определенную роль в стабилизации структуры носителя при высокотемпературной обработке;

- микрокристаллиты (наночастицы)  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  с размером меньше 3 нм – активные в реакции дегидрирования, но доля их мала из-за растворения в носителе;

- кристаллиты (больше 5 нм) твердого раствора  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ , мало-активные в реакции дегидрирования, и их образование часто указывает на начало процесса дезактивации катализатора.

Из химии хрома хорошо известно [208], что хромовый ангидрид при нагревании выше 400 °С разлагается с образованием частиц оксида хрома ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ). Однако разложение  $\text{CrO}_3$ , нанесенного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , протекает более сложно и сопровождается такими параллельными процессами, как стабилизация  $\text{Cr}^{6+}$  поверхностью носителя, частичное растворение образующихся ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в носителе и образование твердых растворов  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ . Содержание той или иной оксидной формы хрома в непрототипированных образцах зависит от содержания хрома в катализаторе и природы используемого носителя [204–207]. Особенность используемого нами в качестве предшественника носителя продукта ЦТА для приготовления данного катализатора [73, 207] проявляется в том, что образующиеся при разложении  $\text{CrO}_3$  частицы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  характеризуются высокой дисперсностью в широком интервале концентраций нанесенного хрома.

В свете вышеизложенного для целенаправленного управления процессом синтеза  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора очень важно знать роль каждого из состояний в катализаторе и, самое главное, необходимо четко понимать, какое из нанесенных состояний является каталитически активным. Выяснение этого вопроса для многих каталитических систем является достаточно сложной задачей.

## **9.9.2. Нанесенные металлические катализаторы**

### **9.9.2.1. Состояние активных частиц в нанесенных металлических катализаторах**

Из общего определения нанесенных металлических катализаторов следует, что активными компонентами в них являются дисперсные металлические частицы, распределенные по поверхности пористого носителя. В целом для многих каталитических систем, таких как  $\text{Pt/SiO}_2$ ,  $\text{Pd/SiO}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ , это верно. Однако для некоторых катализаторов из-за сильного влияния носителя могут быть отклонения от этого правила. Так, для низкопроцентных катализаторов риформинга, представляющих собой платину, нанесенную на активные оксиды алюминия, помимо высокодисперсных частиц (~1 нм) нульвалентной платины ( $\text{Pt}^0$ ) обнаружена часть платины, находящаяся в заряженном состоянии. В более ранних работах такое состояние называли «растворимой» [209]

или ионной [210] платиной. Позже она была названа поверхностной электроннодефицитной  $Pt^\sigma$  из-за способности взаимодействовать с  $\sigma$ -донорными лигандами [211, 212]. Был разработан количественный метод определения содержания платины в состояниях  $Pt^0$  и  $Pt^\sigma$ , основанный на хемосорбционных измерениях, и показано, что соотношение между содержанием дисперсной металлической платины и  $Pt^\sigma$  играет важную роль в каталитических характеристиках  $Pt/Al_2O_3$ -катализаторов риформинга. Доля той или иной формы платины зависит от условий приготовления, природы алюминийоксидного носителя и режимов термоактивации катализатора. Присутствие  $Pt^\sigma$ , однако в значительно меньших количествах, было зафиксировано также в  $Pt/ZnAl_2O_4$ - и  $Pt/MgAl_2O_4$ -катализаторах [213].

### 9.9.2.2. Выбор среды предварительной термообработки

При получении нанесенных металлических катализаторов одним из важнейших параметров, от которого зависят состояние и дисперсность получаемого металла, являются среда и температура предварительной термической обработки катализатора.

Как правильно подходить к выбору условий предварительной термообработки металлических катализаторов?

В каких случаях целесообразно прямое восстановление нанесенного предшественника сразу же после сушки образца, а в каких – следует сначала провести разложение нанесенного предшественника до оксидного состояния, а затем проводить восстановление?

На эти вопросы нельзя дать однозначного ответа, поскольку все зависит от физико-химических свойств исходной системы. Под физико-химическими свойствами системы, от которых будет зависеть выбор среды предварительной термообработки, подразумеваются:

- природа исходного носителя;
- природа наносимого вещества и характер его взаимодействия на стадии нанесения с носителем – пропиточный это катализатор или адсорбционный;
- характер превращения и природа образующихся при прокаливании в окислительной среде поверхностных и объемных оксидных соединений нанесенного металла;
- наличие или отсутствие взаимодействия нанесенных оксидных соединений с поверхностью и объемом носителя;
- способность различных исходных, промежуточных и оксидных соединений нанесенного металла к восстановлению.

Как видно, число параметров, часто взаимосвязанных, достаточно велико, и по этой причине для каждой конкретной нанесенной системы необходимо проводить целый комплекс исследований, на основании которых и делается окончательный выбор оптимальных режимов прокаливания и термоактивации. Все исследования должны сводиться к поиску соединения предшественника, восстановление которого позволит получить наибольшую дисперсность

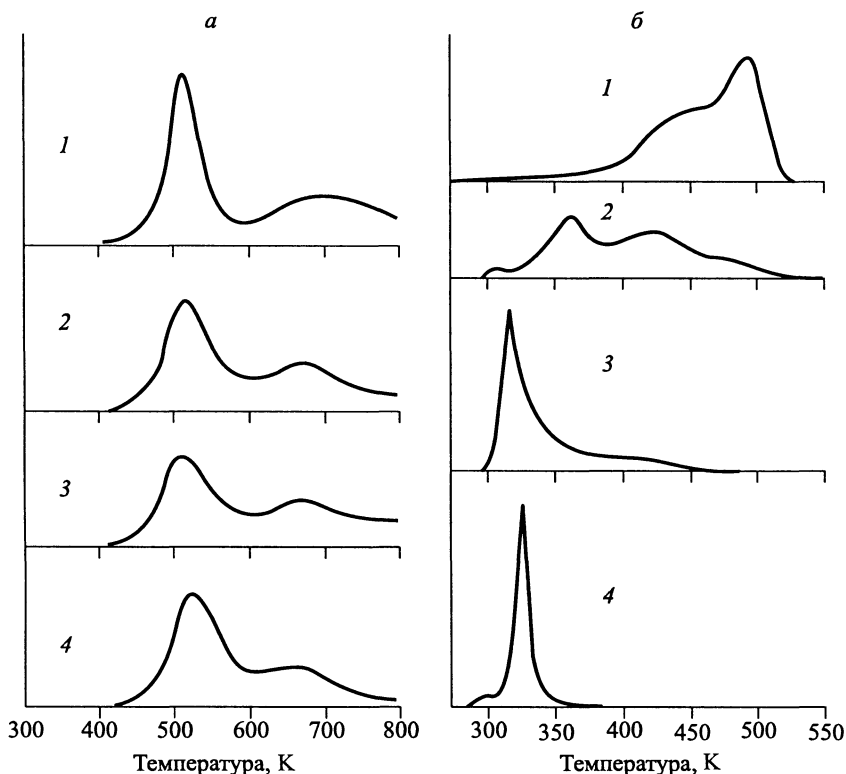


Рис. 87. Кривые ТПВ образцов  $\text{Pt/SiO}_2$ - (а) и  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ - (б) катализаторов, приготовленных нанесением  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и прокаленных при различных температурах на воздухе:

1 – 373, 2 – 473, 3 – 573, 4 – 773 К.

нанесенного металла. В настоящее время достаточно надежно установлено, что наилучшими предшественниками для синтеза высокодисперсных металлических катализаторов на основе Pt, Pd, Ni, Au и т. п. являются металлоорганические комплексы, закрепленные на поверхности носителя за счет химического взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами носителя [64]. Восстановление таких катализаторов газообразным водородом до ультрадисперсного состояния металла может происходить в некоторых случаях при температурах, близких к комнатным. Однако широкое практическое применение таких каталитических систем достаточно проблематично из-за сложности их синтеза.

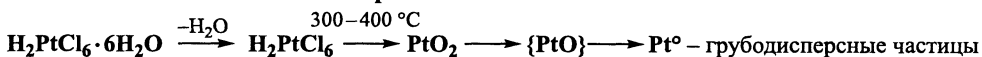
Рассмотрим влияние двух важнейших факторов: природы носителя и наносимого неорганического вещества, на выбор среды термоактивации на примере формирования дисперсного состояния платины, нанесенной на оксид алюминия и  $\text{SiO}_2$ . Как было показано выше, эти катализаторы уже на стадии нанесения соединений предшественников платины кардинальным образом ведут себя по-разному. Различается их поведение и при термической обработке. Генезис состояний нанесенных соединений платины на этих носителях доста-

точно удобно проследить методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) образцов, подвергнутых предварительной термообработке в окислительной среде. Кривые ТПВ для данных систем, приготовленных методом пропитки из растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , приведены на рис. 87 [214].

На кривых ТПВ высушенных при 100–200 °С образцов обоих катализаторов присутствуют пики поглощения водорода, что указывает на протекание процесса восстановления. Хотя даже в высушенных образцах характер пиков восстановления различен. Расположение пиков восстановления для  $\text{SiO}_2$  практически совпадает с восстановлением объемной кристаллической фазы  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Однако после прокаливании при температурах выше 300 °С на кривых ТПВ наблюдаются только достаточно узкие низкотемпературные пики титрования хемосорбированного кислорода водородом. Это говорит о том, что после 300 °С вся платинохлористоводородная кислота разложилась с образованием металлической платины. Это совпадает с разложением объемной ненанесенной  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Однако этот процесс перехода платинохлористоводородной кислоты в оксид платины и дальше сопровождается образованием очень грубодисперсных частиц платины.

В случае оксида алюминия практически вся платина до температуры 500 °С находится в окисленном состоянии. С помощью различных физических методов было показано, что платина присутствует в прокаленном при данной температуре катализаторе в виде поверхностного оксидно-хлоридного комплекса  $[\text{Pt}^{4+}(\text{O})_y\text{Cl}_{6-y}]^{2-}$ , химически связанного с поверхностью оксида алюминия. Последующее восстановление этого комплекса способствует образованию дисперсных частиц нульвалентной платины. Комплексы, прочно связанные на дефектах кристаллической структуры оксида алюминия, полностью не восстанавливаются и формируют поверхностные ионы  $\text{Pt}^0$  [212]. Данный комплекс устойчив до температур прокаливании не выше 550 °С, при более высоких температурах он постепенно разлагается с образованием

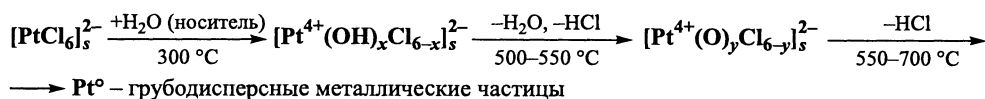
**Схема 1: Разложение объемных кристаллов**



**Схема 2: Разложение на поверхности  $\text{SiO}_2$**

Аналогично схеме 1

**Схема 3: Разложение на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**



S – поверхностные частицы

Рис. 88. Схема процессов разложения  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .



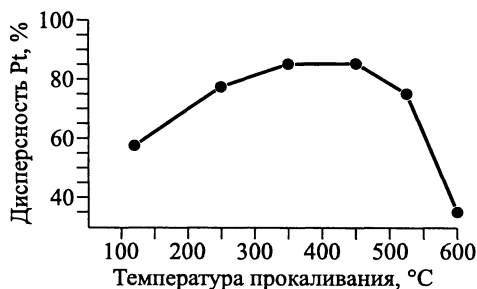


Рис. 89. Зависимость дисперсности восстановленной платины от температуры предварительного прокаливания Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора на воздухе.

Содержание платины — 0,5 мас.%, время прокаливания — 2 ч, температура восстановления — 400 °C.

грубодисперсных частиц металлической платины. Схемы процессов разложения H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, нанесенной на силикагель и оксид алюминия, приведены на рис. 88 [215].

На рис. 89 показана зависимость дисперсности платины от температуры прокаливания и температуры восстановления Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора [216]. Видно, что для данной системы оптимальным является предварительная проковка на воздухе при 350–525 °C перед стадией восстановления.

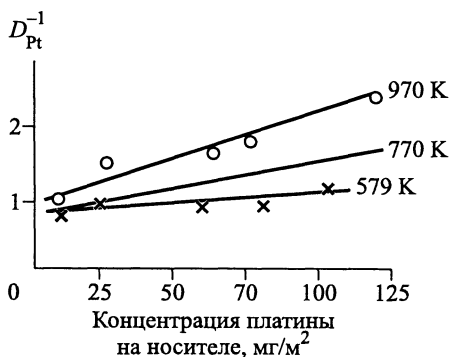
Более драматическая ситуация наблюдается при неправильном выборе среды предварительной термообработки при формировании Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-катализатора. Это связано с более глубоким взаимодействием наносимых соединений платины с носителем. В работе [217] нами было обнаружено, что предварительное восстановление при температуре 580 °C высушенного Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-катализатора приводит к его необратимой дезактивации за счет образования неактивного грубодисперсного сплава платины с цинком: δ-PtZn. Формирование данного сплава происходит путем восстановления соединения ZnPtCl<sub>6</sub>, образующегося на стадии пропитки цинк-алюминиевого шпинельного носителя раствором платинохлористоводородной кислоты [113]. Высокие показатели каталитической активности и селективности удается достигнуть только на термообработанных в окислительной среде образцах. При этом платина на носителях со структурой стехиометрической шпинели характеризуется повышенной устойчивостью к спеканию в окислительной среде по сравнению с Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторами. Установлено, что каталитическая активность адсорбционных Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-катализаторов после прокаливания на воздухе в интервале температур от 580 до 800 °C сохраняется постоянной [213]. Практически не изменяется в этом интервале температур и дисперсность платины.

Помимо среды предварительной обработки на дисперсность платины, нанесенной на оксид алюминия, влияет температура последующего восстановления и содержание нанесенного металла. На рис. 90 приведены зависимости обратной величины дисперсности  $D$ , рассчитанной из хемосорбционных данных по селективной хемосорбции водорода, от поверхностной концентрации платины при различных температурах восстановления [11]. Из рисунка видно, что зависимости имеют линейный характер и описываются уравнением

$$\frac{1}{H/Pt} = \frac{1}{(H/Pt)_0} + K_t C_{\text{пов}},$$

Рис. 90. Зависимость дисперсности платины от поверхностной концентрации в Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе, полученном сорбцией H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

где  $H/Pt = D$  – дисперсность;  $C_{\text{пов}} = C_{\text{вес}} / (100S_{\text{н}})$  – поверхностная концентрация платины на носителе;  $K_i$  – константа кристаллизации, характеризующая способность платины к кристаллизации (спеканию) при данной температуре.



Причем можно отметить, что при температуре восстановления 300 °С дисперсность практически не зависит от поверхностной концентрации. При температурах восстановления 500 и 700 °С с ростом поверхностной концентрации платины дисперсность уменьшается. Установленная зависимость дисперсности платины именно от ее поверхностной концентрации, а не брутто-содержания в катализаторе, очень важна для рассмотрения роли корочкового распределения в формировании дисперсного состояния нанесенной платины. Очевидно, что при одинаковом содержании платины при равномерном распределении ее по зерну носителя будет достигаться большая дисперсность, чем при корочковом распределении.

В целом для получения высокодисперсных Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов их предварительную термообработку следует проводить в окислительной среде при температурах прокаливания не выше 500–550 °С, при этом температура восстановления также не должна превышать 500 °С. Подобные режимы

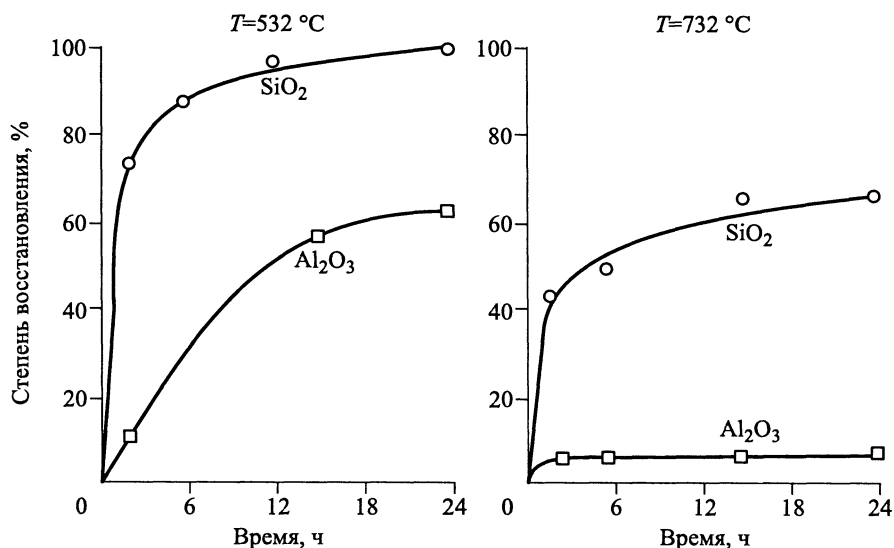


Рис. 91. Влияние природы носителя и температуры прокаливания катализаторов на воздухе на степень восстановления никеля до металла.

термоактивации используются в промышленных условиях при приготовлении алюмоплатиновых катализаторов риформинга.

Серьезные различия в процессах восстановления прокаленных на воздухе катализаторов наблюдаются, если образующийся на стадии прокаливания оксид химически взаимодействует с носителем с образованием твердых растворов или химических соединений. На рис. 91 приведены зависимости степени восстановления при температуре восстановления 400 °С от времени восстановления оксидных форм никеля до металлического никеля в Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- и Ni/SiO<sub>2</sub>-катализаторах, приготовленных пропиткой носителей водным раствором нитрата никеля и прокаленных на воздухе при различных температурах. При прокаливании при достаточно низкой температуре 532 °С оксид никеля на силикагеле практически полностью восстанавливается до металла. Однако глубина восстановления никеля на оксиде алюминия не превышает 60 %. Связано это с неоднократно отмеченным явлением растворения NiO в γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При повышении температуры прокаливания до 732 °С степень восстановления на оксиде алюминия падает практически до нуля из-за образования фазы шпинели. Резкое снижение степени восстановления наблюдается при данной температуре прокаливания и на силикагеле за счет образования силиката никеля.

В заключение данного раздела можно выделить следующие основные факторы, определяющие дисперсное состояние нанесенного металла в катализаторе:

1. Характер взаимодействия предшественника с поверхностью носителя (*пропитка, сорбция, закрепление*) и условия нанесения.
2. Поверхностная концентрация нанесенного металла.
3. Характер распределения компонента по грануле носителя.
4. Текстульные характеристики носителя.
5. Режим сушки.
6. Среда предварительной термообработки.
7. Условия термообработки.
8. Характер взаимодействия наносимого компонента с носителем, определяемый химической природой металла и носителя.
9. Химический состав восстанавливаемого соединения.
10. Параметры, определяющие спекание нанесенного металла.

## **9.10. Приготовление многокомпонентных катализаторов методами нанесения**

Возможности повышения удельной активности и селективности одноконпонентных катализаторов в общем случае являются ограниченными. Существенный прогресс в области усовершенствования нанесенных каталитических систем был достигнут при их модифицировании различными добавками. В настоящее время большинство промышленных катализаторов, как правило, являются многокомпонентными. Ниже приведены нанесенные каталитические системы, получившие широкое практическое применение:

Pt (Rh, Ru)/сотовый носитель – *катализаторы очистки выхлопных газов.*  
 (Pt+M)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; M=Re, Ir, Sn – *катализаторы риформинга и дегидрирования.*  
 (Co — Mo)S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ni — W)S/SiO<sub>2</sub> – *сульфидные катализаторы гидрообес-  
 серивания.*  
 (Co — ThO<sub>2</sub> — MgO — SiO<sub>2</sub>) – *катализаторы синтеза Фишера–Тропша.*  
 {(0,1–1 %)Pd; (3–5 %) V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (добавки CuO, Ir, Ru, Pt)} / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – *катализаторы  
 газофазного окисления этилена в ацетальдегид.*  
 (Cu — Cr — O) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+MgO) – *катализаторы полного окисления в сжига-  
 нии топлив.*

### 9.10.1. Модели активных компонентов

В перечисленном выше ряду особое место занимают каталитические системы на основе нанесенных металлов VIII группы с добавками различных элементов. Они широко используются в процессе риформинга, дегидроциклизации, изомеризации, дегидрирования парафинов, в качестве каталитических дожигателей выбросов автомобильного топлива [64, 111, 112, 218–220]. Из всех описанных в литературе систем наибольшее практическое применение нашли системы Pt–Re, Pt–Pd, Pt–Ru, Pt–Ir, Pt–Sn и некоторые другие. В последние годы к ставшим уже традиционными областям применения Pt–Sn-катализаторов следует отнести новые направления исследования их каталитических свойств в реакциях каталитической активации CO<sub>2</sub> [221], селективного гидрирования альдегидов в спирты [222], восстановления NO углеводородами [223], в топливных элементах [224].

За исключением, наверное, только Pt — Ir-катализатора, разработанного на основании знаний реакций превращения углеводородов, протекающих на индивидуальных металлах, большинство удачных комбинаций было найдено эмпирически. Это отчасти относится к Pt — Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-системе, внедрение которой в процесс риформинга можно назвать своеобразной микрореволюцией в этой области, но в значительной степени справедливо для Pt—Sn и других подобных композиций, в которых в качестве модифицирующей добавки выступают элементы, не обладающие собственной активностью в целевой реакции. Более того, еще задолго до появления первых публикаций на эту тему вообще считалось, что олово и свинец являются каталитическими ядами для платины [225]. Однако впоследствии было показано, что в присутствии этих и других добавок могут существенно улучшаться свойства нанесенного платинового катализатора. Поскольку основной задачей научных основ приготовления катализаторов является разработка подходов целенаправленного синтеза активного компонента с заданными химическим, фазовым составом и дисперсностью, то представляется целесообразным остановиться на кратком обзоре накопленных к настоящему времени в литературе данных о роли добавок и природе активных компонентов в нанесенных биеlementных катализаторах.

За точку отсчета начала интенсивного исследования нанесенных би- и полиметаллических систем как в прикладном, так и в фундаментальном пла-

Таблица 17. **Свойства катализаторов, изменяемые в присутствии модифицирующих добавок**

Изменение свойств катализаторов в присутствии модифицирующих добавок	Модифицируемый компонент катализатора
Изменяется удельная активность нанесенного металла Изменяется избирательность катализатора Повышается дисперсность и термическая стабильность нанесенного металла	Модифицирование свойств активного металла
Повышается термостабильность фазового состава и текстуры носителя Изменяются кислотно-основные свойства поверхности носителя	Модифицирование свойств носителя
Повышается устойчивость катализатора к отравляющему действию реакционной среды (к дезактивации коксовыми отложениями)	Комбинированное действие

не, можно считать появление пионерных работ Синфельта в конце 1960-х – начале 1970-х гг. [226, 227], продолженных впоследствии широким кругом исследователей. По результатам исследований было выпущено громадное число публикаций, обобщенных в обзорах и монографиях [64, 113, 114, 118–120, 228–235]. Анализируя опубликованные работы, можно заключить, что роль добавок в нанесенных биеlementных катализаторах, как правило, многофункциональна (табл. 17). Она может сводиться как к модифицированию свойств активного компонента, так и к модифицированию носителя. При этом могут изменяться удельная активность и селективность активного металла, повышаться как начальная дисперсность платины, так и устойчивость ее к спеканию (термостабильность). Существенную роль играют добавки в повышении устойчивости к дезактивации коксовыми отложениями.

Все добавки, рекомендуемые для приготовления биеlementных катализаторов, условно можно разделить на две группы:

1. Элементы, соединения которых сравнительно легко восстанавливаются до металлов.

2. Оксиды различных металлов, которые в процессе приготовления не восстанавливаются до металла. При этом оксид может оставаться в катализаторе в виде свободной фазы или может взаимодействовать с носителем и образует с ним различные поверхностные соединения.

Различия в способности добавок к восстановлению могут в свою очередь приводить к образованию различных активных компонентов на поверхности восстановленных биеlementных катализаторов. Все описанные в литературе активные компоненты можно представить в виде пяти моделей, схематично изображенных на рис. 92 [64, 113].

Модели I и II являются предельными вариантами, когда добавка находится либо в виде фазы оксида, либо в виде частиц металла, однако химического взаимодействия между компонентами не происходит. Первая модель реализуется при использовании добавок трудно восстанавливающихся элементов. Очевидно, что изменения каталитических свойств активного металла можно

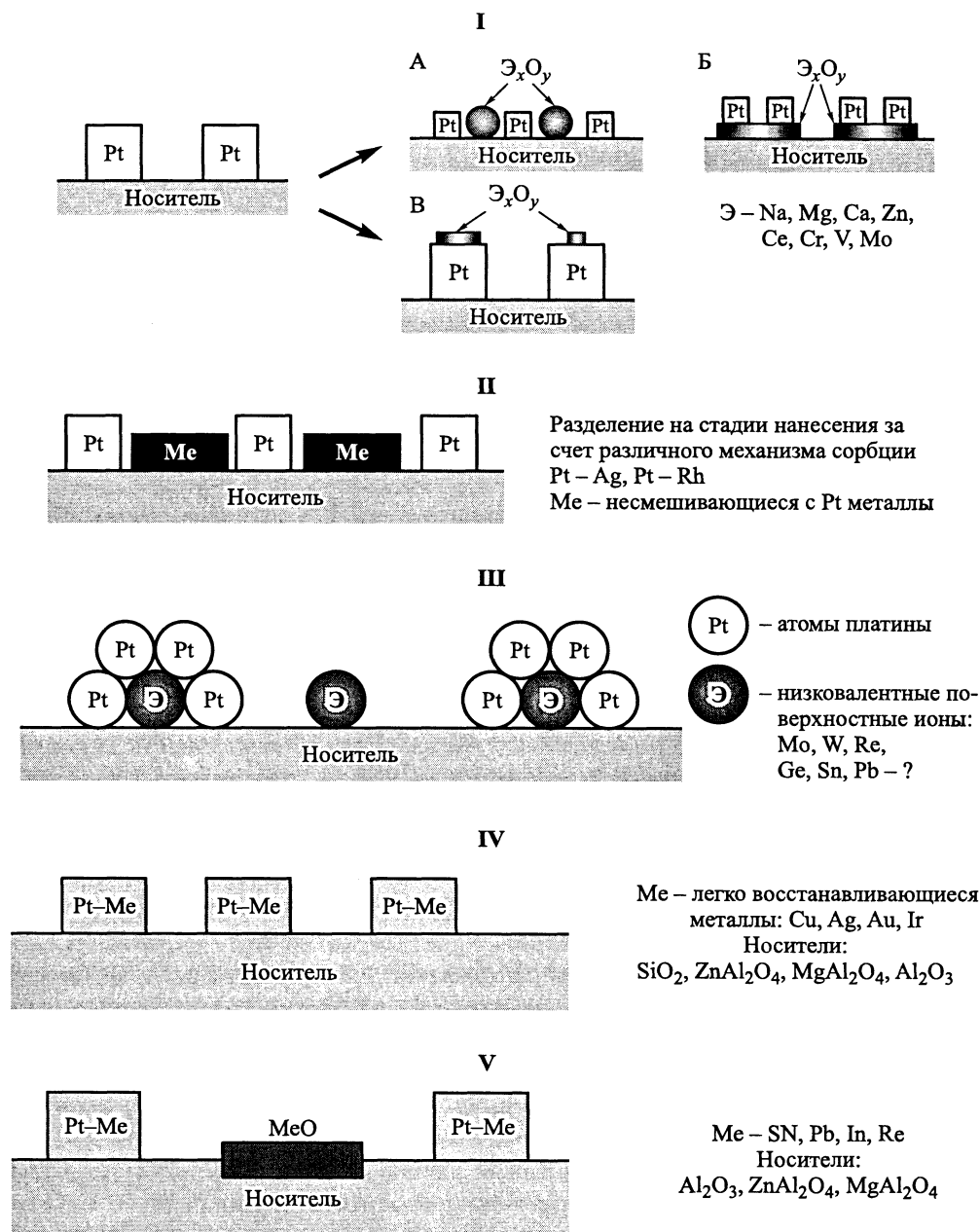


Рис. 92. Модели активных компонентов в нанесенных биметаллических катализаторах.

ожидать только в варианте IV данной модели [236]. В двух других вариантах добавки выполняют роль структурных промоторов, повышающих термическую стабильность дисперсной платины за счет ограничения подвижности частиц по поверхности носителя либо увеличивающих прочность связи металла

(прочность адгезии) с подложкой [237]. Наиболее эффективны добавки первой группы в модифицировании свойств носителя. Так, добавки щелочных металлов понижают закоксованность алюмоплатиновых катализаторов за счет подавления кислотных центров носителя [238], а добавки щелочноземельных (Mg) и редкоземельных элементов (La, Ce) повышают механическую прочность и термическую стабильность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [165].

Модель II может реализовываться в тех случаях, когда:

1) исходные металлы не образуют в объемном состоянии между собой бинарных фаз сплавов;

2) на стадии приготовления наносимые предшественники прочно сорбируются на поверхности носителя на различных поверхностных центрах и последующее взаимодействие между ними не происходит;

3) нанесенные металлы специальным образом разделяют по поверхности катализатора, исходя из их различной роли в каталитическом процессе.

Последний вариант представляет наибольшее практическое значение при получении Pt–Rh-катализаторов очистки газовых выбросов автомобильных двигателей, когда приходится одновременно нейтрализовать выбросы монооксида углерода и оксидов азота. Одна из реакций лучше протекает на Pt, а другая – на Rh. При наличии взаимодействия между металлами активность в обеих реакциях снижается [220].

Более интересной является ситуация, когда происходит химическое взаимодействие между активным металлом и добавкой, приводящее к изменению не только дисперсности, но и удельной активности и селективности катализатора. В этом случае активный компонент может быть представлен в виде двух альтернативных моделей III и IV:

Модель III. Образование кластеров активного металла, стабилизированных взаимодействием с низковалентными ионами модифицирующего элемента, связанными с поверхностью носителя [64, 229].

Модель IV. Образование сплавных частиц активного металла и модифицирующего элемента. В случае предельной дисперсности на поверхности носителя образуются частицы, названные Синфельтом «биметаллическими кластерами» [227].

Модель IV может реализоваться только для легковосстанавливающихся элементов, когда их соединения полностью восстанавливаются до нульвалентного состояния. На практике часто реализуется смешанный вариант, когда часть добавки образует сплавные частицы с платиной, а другая часть восстанавливается до поверхностных низковалентных ионов (модель V) [113, 213, 230, 231]. Некоторые реальные промышленные катализаторы, такие как Pt–Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы дегидрирования низших парафинов, как правило, содержат и добавки щелочных элементов [239]. В этом случае можно предположить некий комбинированный вариант активных компонентов, включающий модель V и элементы модели IA или IB.

Естественно ожидать, что механизм изменения свойств нанесенной платины в рамках альтернативных моделей не может быть одинаковым. Не вдаваясь в рассмотрение экспериментальных доказательств той или иной модели,

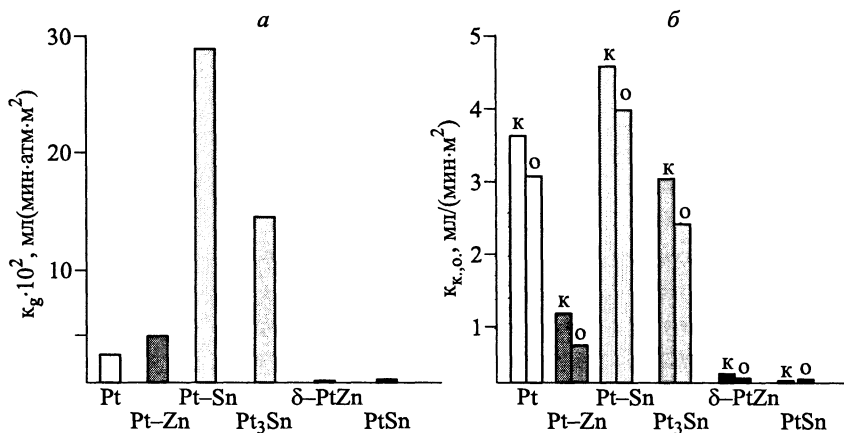


Рис. 93. Значения удельных констант скорости реакций дегидрирования, крекинга и окисления при превращении изопентана в среде водяного пара на нанесенных на  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  сплавах Pt с Sn и Zn. (Pt-Sn – твердый раствор олова в платине ГЦК-структуры с содержанием олова до 8 ат.%) [113].

*a* – дегидрирование  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$  в среде водяного пара; *б* – крекинг (к)  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$  и окисление (о).

можно согласиться с существующей в литературе точкой зрения, что и в случае образования сплавов, и в случае закрепления высокодисперсной платины на низковалентных поверхностных ионах может происходить изменение как удельной активности и селективности, так и термической стабильности нанесенных металлических частиц [64]. Изменение каталитических свойств массивных и нанесенных сплавов объясняют влиянием двух факторов: геометрического (эффект ансамблей) и электронного (эффект лигандов) [228].

Здесь необходимо отметить, что под термином сплавы подразумевается образование как твердых растворов, так и интерметаллических соединений. Причем активность в некоторых реакциях существенным образом может зависеть и от состава, и от структуры сплава. В качестве примера на рис. 93 приведены значения удельной активности различных нанесенных сплавов платины в реакции дегидрирования изопентана в среде водяного пара [113]. Видно, что наибольшей активностью обладают сплавы ГЦК-структуры – твердые растворы Pt-Sn. При образовании сплавов  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  и  $\text{Pt}_3\text{Zn}$  активность снижается (структура  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ), а для сплавов PtSn (структура NiAs) и PtZn практически падает до нуля.

### 9.10.2. Способы приготовления нанесенных биеlementных катализаторов

Тот факт, что добавки существенно различаются по своим физико-химическим свойствам и могут образовывать с платиной активные компоненты, различающиеся по своему строению, делает достаточно проблематичным создание общей теории приготовления катализаторов данного класса. Напомним, что под научными основами приготовления катализаторов мы понимаем



установление общих закономерностей, действующих на каждом из этапов выбранного одного метода получения отдельных классов однотипных по своей природе промежуточных и синтезируемых из них целевых продуктов. Применительно к биметаллическим платиновым катализаторам это означает, что мы должны ограничиться только определенным кругом модифицирующих добавок, с использованием которых можно синтезировать активный компонент одной из перечисленных выше моделей. С другой стороны следует иметь в виду, что на отдельных стадиях приготовления общие закономерности могут быть установлены для более широкого круга добавок. В целом – очевидно, что для реализации любой из трех моделей III – IV метод приготовления должен обеспечивать реализацию взаимодействия между нанесенными компонентами как минимум на заключительной стадии приготовления катализаторов: стадии восстановления. Причем, для модели нанесенных сплавов очень важным является синтез сплавов заданного состава и структуры. Однако реализация такого взаимодействия должна быть подготовлена на предшествующих стадиях приготовления, в первую очередь на стадии нанесения предшественников наносимых компонентов на носитель.

На рис. 94 приведена схема различных способов приготовления биметаллических систем. Как видно, добавление второго модифицирующего компонента существенно усложняет методику приготовления по сравнению с однокомпонентными нанесенными системами. При этом методы приготовления можно четко разделить на две группы: совместное и раздельное нанесение предшественников активного компонента и модифицирующего элемента. Приведем несколько примеров реализации того и другого варианта и рассмотрим, какие возможности и ограничения они имеют.

### **9.10.3. Совместное нанесение**

В этом варианте целесообразно разделить пропиточные растворы на две группы:

- 1) растворы, в которых отсутствует взаимодействие между компонентами;
- 2) растворы, в которых происходит взаимодействие с образованием различных комплексов.

#### **9.10.3.1. Взаимодействие в растворе отсутствует**

В процессе нанесения здесь могут реализоваться ситуация чистой пропитки, смешанного нанесения и сорбция обоих компонентов,

**1. Пропитка** – наносимые предшественники не взаимодействуют с поверхностью носителя.

*Результат:*

- осаждение в порах носителя совместно закристаллизованных солей;
- незначительное повышение дисперсности активного компонента по сравнению с монометаллическим катализатором;
- возможно образование активных компонентов в виде сплавных частиц на стадии восстановления.

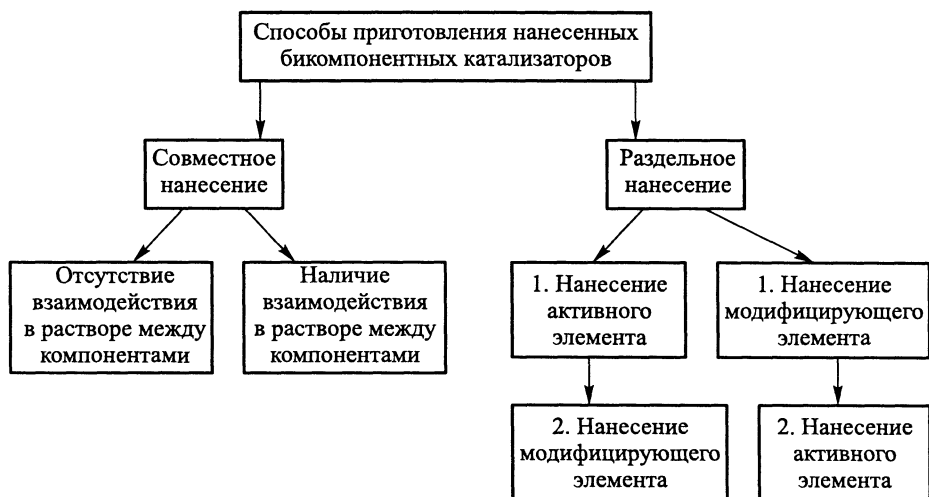


Рис. 94. Схема способов приготовления нанесенных бикомпонентных катализаторов.

Данный способ приготовления очень широко использовался в научном эксперименте для синтеза модельных нанесенных сплавных каталитических систем при изучении причин изменения их каталитических свойств при сплавлении. Однако практическое применение данного способа при приготовлении катализаторов на основе благородных металлов ограничено из-за низкой дисперсности образующихся сплавных частиц.

## 2. Сорбция – пропитка – ионы с противоположным знаком заряда.

### Результат:

- сорбция одного компонента и осаждение в порах второго в случае их взаимодействия с ОН-группами носителя по механизму катионного и анионного обмена;
- сегрегация наносимых компонентов по разным местам поверхности и порам носителя;
- снижение вероятности взаимодействия компонентов.

Характерным примером такой ситуации может служить синтез Pt–Ru-катализаторов, нанесенных на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При приготовлении Pt–Ru/ $\text{SiO}_2$ -катализатора нанесением из бинарных растворов неорганических соединений  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{RuCl}_3$  отсутствует адсорбция аниона платины и наблюдается сильная адсорбция рутения, так как в пропиточных растворах хлорид рутения может присутствовать в виде положительно заряженных ионов:  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  [240].

При нанесении компонентов из тех же бинарных растворов на оксид алюминия ситуация меняется на противоположную: наблюдается сильная адсорбция аниона  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и практически не происходит адсорбция ионов рутения.

Данный способ приготовления, несмотря на то, что платина и рутений образуют бинарные сплавы в массивном состоянии, приводит в основном к

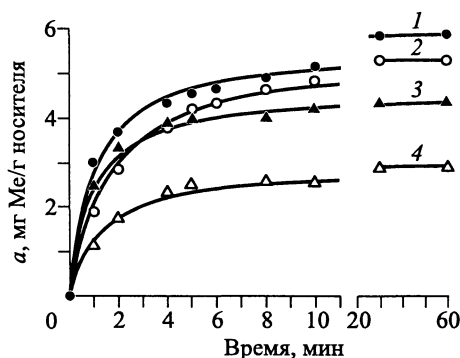


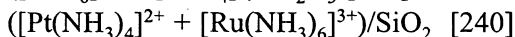
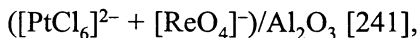
Рис. 95. Кинетические кривые сорбции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1, 2) и  $\text{HReO}_4$  (3, 4) на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  из однокомпонентных (1, 3) и бинарных водных растворов (2, 4).

Расчетное содержание Pt и Re 0,6 мас.% [241].

раздельному формированию нанесенных частиц в различном дисперсном состоянии.

### 3. Совместная сорбция.

а. ионы одинакового заряда.



Результат – конкурентная сорбция наносимых компонентов:

- уменьшение количества каждого адсорбируемого компонента;
- сорбция слабосорбирующегося компонента уменьшается в большей степени;
- закрепление предшественников на различных участках поверхности в зависимости от их сорбционной способности.

В качестве примера на рис. 95 приведены кинетические кривые сорбции наносимых компонентов при приготовлении Pt-Re/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов

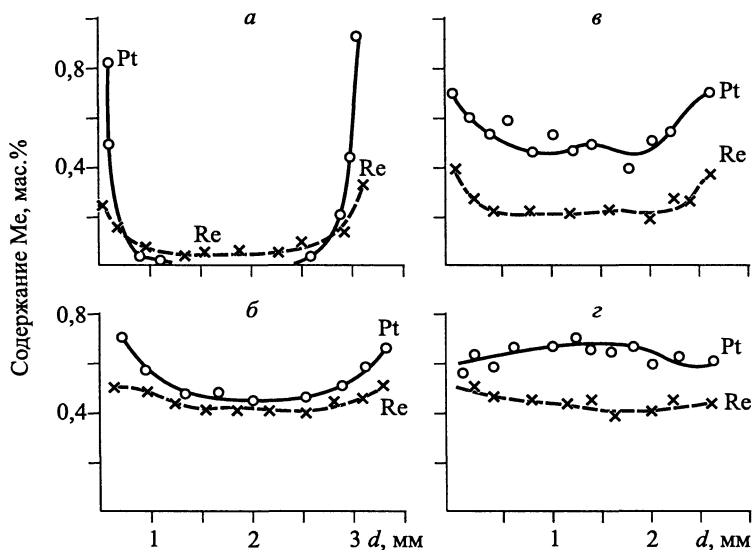


Рис. 96. Концентрационные профили распределения металлов по радиальному сечению гранул Pt-Re-катализаторов, приготовленных совместной сорбцией  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{HReO}_4$  [241].

а – без конкурента; б – в смеси с 0,3 н  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; в – в смеси с 0,3 н  $\text{HCl}$ ; г – носитель обработан 0,3 н  $\text{HCl}$ .

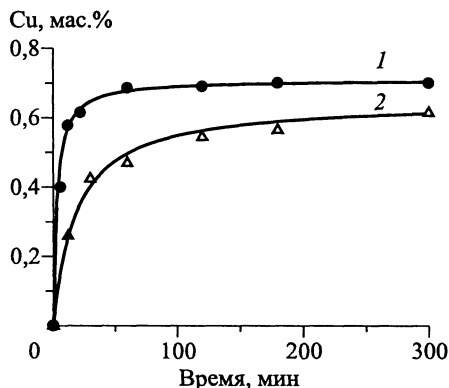


Рис. 97. Кинетические кривые адсорбции катионов  $\text{Cu}^{2+}$  из однокомпонентного  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1) и бинарного  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{PtCl}_6$  (2) растворов [177].

Начальные концентрации в растворе моль/л:  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,025$ ;  $[\text{PtCl}_6]^{2-} = 0,00625$ .

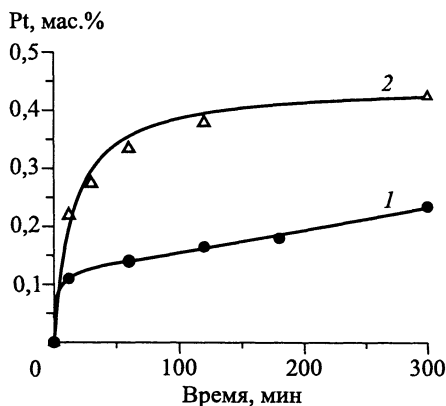


Рис. 98. Кинетические кривые адсорбции анионов  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  из однокомпонентного  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1) и бинарного  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{PtCl}_6$  (2) раствора [177].

Начальные концентрации в растворе моль/л:  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,025$ ;  $[\text{PtCl}_6]^{2-} = 0,00625$ .

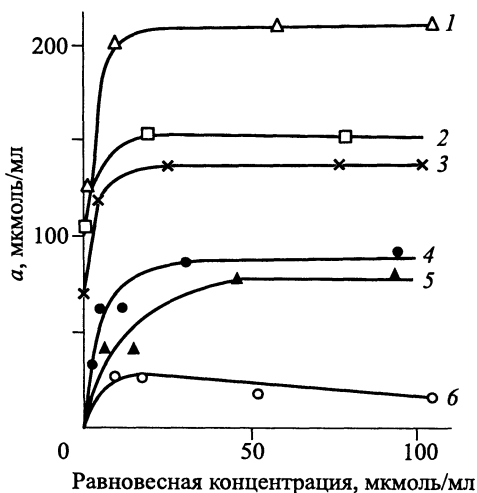
риформинга. Из рисунка видно, что при совместном нанесении снижается скорость сорбции обоих компонентов, однако снижение скорости сорбции ренийевой кислоты является более значительным. Концентрационные профили распределения металлов по радиальному сечению гранул Pt-Re-катализаторов, приготовленных совместной сорбцией (рис. 96), показывают, что, как и в случае монометаллических катализаторов, здесь наблюдается корочковое распределение металлов. И только дополнительное введение конкурентов сорбции (уксусной или соляной кислоты) приводит к равномерному распределению металлов по зерну носителя.

б. ионы с противоположным знаком.

Совместное нанесение аниона ( $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ) и катионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) на поверхности  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , адсорбирующих по различным механизмам [177].

Рис. 99. Изотермы адсорбции катионов  $\text{Cu}^{2+}$  на носителе  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  из бинарных растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{PtCl}_6$  при различных начальных концентрациях  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  мкмоль/мл:

1 — 0; 2 — 0,4; 3 — 0,78; 4 — 4,36; 5 — 5,6; 6 — 8,5 [177].



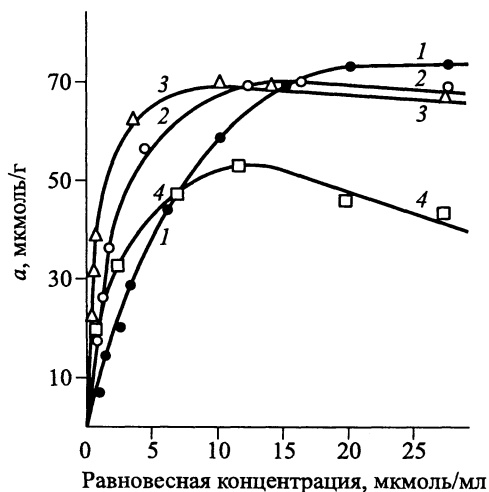


Рис. 100. Изотермы адсорбции платины на поверхности  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  носителя из бинарных растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  при различных начальных концентрациях меди, мкг/мл: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 70; 5 – 140 [177].

#### Результат:

- сложное взаимное влияние на кинетику (рис. 97, 98) и равновесие сорбции (рис. 99, 100);
- сложный расчет заданного количества наносимых компонентов;
- закрепление предшественников на различных участках поверхности.

### 9.10.3.2. Метод Пекини

Большие проблемы возникают при нанесении многокомпонентных систем на непористые носители, такие, например, как кордиеритовые блоки. Здесь можно сначала нанести так называемый активный подслои из оксида алюминия, а затем провести нанесение предшественников методом пропитки или адсорбции. Такой подход часто используется при нанесении благородных металлов на блоки. Подслои активного носителя можно формировать с использованием золь-гель-технологии, а также по методу Пекини – методу сложноэфирных полимерных предшественников. Применение данного метода возможно и для прямого нанесения без использования подслоя сложных оксидных систем на непористую подложку. Данный метод, на наш взгляд, является ярким примером использования из смежных областей материаловедения метода для синтеза катализаторов. Метод сложноэфирных полимерных предшественников достаточно давно используется при приготовлении керамических порошков и тонких пленок [242–245]. Сравнительно недавно данный метод начал применяться для синтеза как массивных, так и нанесенных на блочные носители в виде тонких пленочных покрытий каталитических систем на основе твердых растворов  $\text{Ce-Zr-O}$  [246] и перовскитов [247].

В методе Пекини  $\alpha$ -гидрооксикарбоновая кислота, такая как лимонная, используется для комплексообразования предшественников различных катионов за счет образования многоосновной кислоты [242]. В присутствии многоосновного спирта, например этиленгликоля, эти комплексы будут реагировать со спиртом с образованием органических эфиров и воды в качестве продуктов. Схема процесса представлена на рис. 101. При нагревании этой смеси в растворе происходит полиэтерификация, приводящая к образованию гомогенного раствора, в котором ионы металла равномерно распределяются по всей органической матрице [244]. В дальнейшем раствор нагревают для удаления избытка растворителя, и в качестве промежуточного продукта образуется

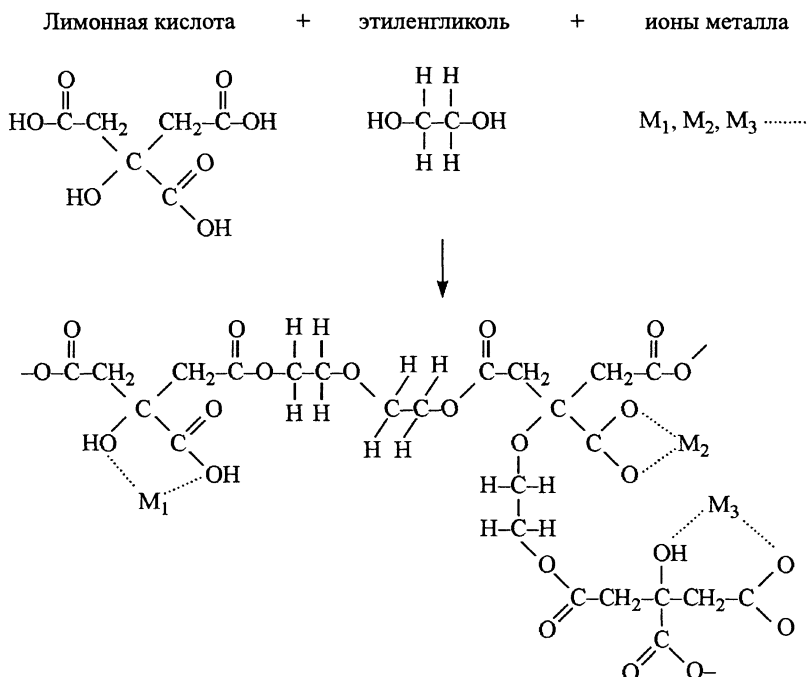


Рис. 101. Схема процесса образования сложного эфира катиона, лимонной кислоты и этиленгликоля.

твердая смола, которая прочно прилипает к поверхности инертных блочных носителей [247]. Из-за высокой вязкости смолы и прочных взаимодействий, связанных с образованием комплексов, ионы металлов «замерзают» в твердой полимерной сетке и остаются гомогенно распределенными в ней. Затем твердую смолу нагревают для удаления органических остатков. Металлические предшественники химически связываются с образованием желаемых стехиометрических соединений в процессе пиролиза.

Отличительной чертой данного метода является возможность проводить однородное смешение многокомпонентных систем на молекулярном уровне и, таким образом, получать сложные многокомпонентные системы с заданной стехиометрией. Важная особенность этого метода – то, что, варьируя соотношение лимонная кислота : этиленгликоль, можно контролировать размер и морфологию получаемых частиц, а также толщину наносимой пленки в случае получения тонких пленок.

Важную роль в процессе приготовления золя играют как порядок смешения реагентов и соотношение вода / лимонная кислота : этиленгликоль, так и природа используемой металлической соли (предпочтительно использование нитратов, которые легко удаляются в процессе прокаливании).

Образующаяся полимерная структура предотвращает процесс сегрегации катионов металлов, особенно в многокомпонентных системах. Преимущество

щество этого метода приготовления состоит в том, что кристаллическая фаза формируется при низкой температуре, и это приводит к меньшим размерам частиц и их большей реакционной способности. Выгорающая в процессе синтеза органика обеспечивает создание высокой пористости получаемого оксидного материала.

Таким образом, метод Пекини в своей сути представляет сочетание различных традиционных методов приготовления катализаторов: метод нанесения, метод термического разложения смеси солей, метод химического воздействия (окисление) на непористую органическую матрицу, применяемый при синтезе пористых материалов губчатой структуры. Недостатками этого метода приготовления являются высокие весовые потери и формирование крупных агломератов при прокаливании при высокой температуре.

#### 9.10.3.3. Совместное нанесение из комплексных предшественников

Метод приготовления из комплексных растворов предшественников является достаточно привлекательным. Это связано с тем, что взаимодействие компонентов в комплексных растворах осуществляется уже на стадии синтеза растворов, и поэтому было заманчивым, регулируя соотношение компонентов в комплексах, попытаться регулировать состав биметаллических активных компонентов в готовых катализаторах. Однако проблема использования комплексов наталкивается на тот факт, что не для всяких каталитических систем возможен синтез комплексов в пропиточных растворах. Наиболее широко, особенно на начальном этапе исследования нанесенных биметаллических катализаторов, были исследованы катализаторы, приготовленные с использованием комплексов хлорида олова с металлами VIII группы: комплексы  $\text{Pd-SnCl}_3$ ,  $\text{Ir-SnCl}_3$ ,  $\text{Ru-SnCl}_3$ . Кроме того, использовались гетероядерные комплексы на основе ацетатов металлов, например,  $\text{PdCu(OAc)}$ , карбонильные кластеры, цитратные  $\text{Co-Mo}$ -комплексы и др.

На примере формирования нанесенной  $\text{Pt-Sn}$ -системы рассмотрим проблемы, с которыми столкнулись исследователи при попытке реализовать идею регулирования состава активных компонентов на самой ранней стадии нанесения. Для  $\text{Pt-Sn/ZnAl}_2\text{O}_4$ -катализаторов дегидрирования парафинов  $\text{C}_4\text{-C}_5$  в среде водяного пара было показано, что процесс формирования сплавов в случае совместного нанесения компонентов определяется природой присутствующих в растворах комплексов  $\text{Pt-Sn}$  [213, 248–251]. Так, было установлено, что наибольшей активностью обладает катализатор, приготовленный методом пропитки из комплекса  $\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2^-$ . Связано это с тем, что в готовом катализаторе в реакционной среде образуются преимущественно твердый раствор  $\text{Pt-Sn}$  ГЦК-структуры и сплав  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ . При нанесении из индивидуальных комплексов  $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5^{3-}$  и  $[\text{Pt}_3^{(0)}\text{Sn}_8\text{Cl}_{20}]^{4-}$  в тех же условиях формируются в основном сплавы  $\text{PtSn}$  и  $\text{PtSn}_2$ , которые, как было показано выше (см. рис. 93), практически не активны в данной реакции. Два последних комплекса, как видно из схемы, представленной на рис. 102, преимущественно присутствуют в спиртовых и ацетоновых растворах в широком интервале

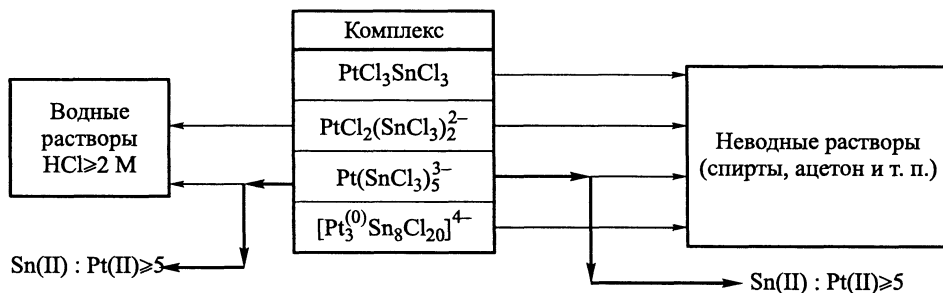


Рис. 102. Зависимость состава комплексов Pt–Sn от природы растворителя и соотношения компонентов.

исходных соотношений Sn(II)/Pt(IV). Напротив, комплекс  $\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2^{2-}$  преимущественно образуется в водных солянокислых растворах при соотношении  $\text{Sn(II)/Pt(IV)} < 3$ , а при  $\text{Sn(II)/Pt(IV)} > 5$  доминирующим становится комплекс  $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5^{3-}$ . Добавление соляной кислоты в пропиточный раствор связано с необходимостью подавления гидролиза хлорида олова(II).

Такая зависимость состава комплексов от природы растворителя и соотношения компонентов не позволяет, как это видно из рис. 103 (кривая 2), получать активные (с высокой степенью превращения) катализаторы пропиткой из спиртовых растворов. Но при этом данные катализаторы характеризуются высокой селективностью по продуктам дегидрирования.

Наибольшей каталитической активностью обладают образцы, приготовленные из водных растворов, при этом наблюдается четкая экстремальная зависимость степени превращения от соотношения Sn/Pt в исходном растворе и катализаторе (в катализаторе это соотношение несколько занижено из-за частичной потери олова в процессе прокаливания). Причем максимум активности приходится на состав пропиточных растворов, где доминирует комплекс  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ .

Однако реального промышленного применения Pt–Sn/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -катализаторы, приготовленные методом пропитки из водных солянокислых растворов Pt–Sn-комплексов, не нашли, так как данный метод не обеспечивал получения высокодисперсных частиц активного компонента (размер части сплавов составлял

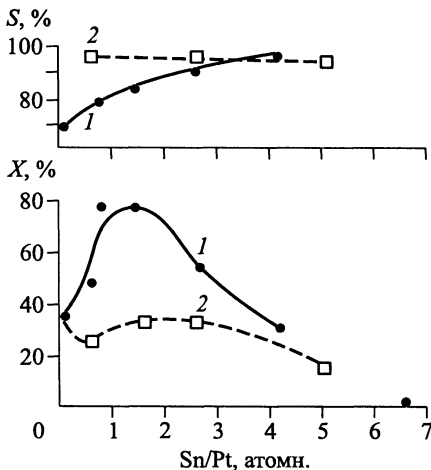


Рис. 103. Зависимость степени превращения н-бутана ( $X$ ) и селективности ( $S$ ) по продуктам дегидрирования в среде водяного пара от соотношения Sn/Pt в Pt–Sn/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -катализаторах, приготовленных пропиткой из водных (1) и спиртовых (2) растворов комплексов Pt–SnCl<sub>3</sub> [248].

Содержание Pt – 0,5 мас.%. Температура дегидрирования 570 °С. Соотношение н-бутан :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 10.



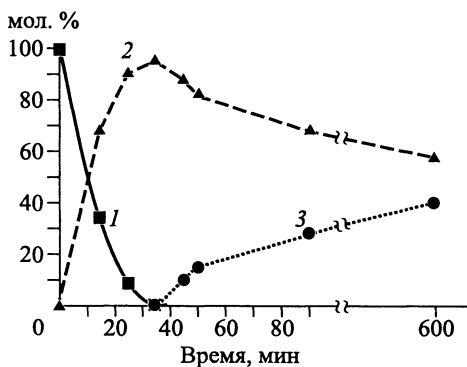


Рис. 104. Изменение состава комплексов Pt-Sn в изопропиловом спирте в зависимости от времени старения растворов.

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$  – 0,1 М,  $\text{SnCl}_2$  – 0,2 М.

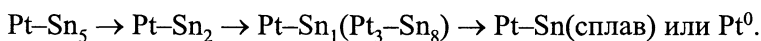
8–10 нм), что, естественно, приводило к перерасходу драгоценного металла.

Многочисленные исследования были проведены при изучении закономерностей формирования Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, полученных методом

адсорбции из неводных растворов (спиртовых и ацетоновых) комплексов. Не вдаваясь в детали этих исследований, рассмотрим некоторые основные результаты.

Одним из важных результатов является установление факта нестабильности комплексных растворов Pt-Sn во времени. На рис. 104 приведены графики изменения состава комплексов от времени старения пропиточных растворов [252].

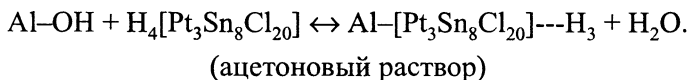
В целом можно представить следующий ряд превращения комплексов Pt-Sn во времени старения:



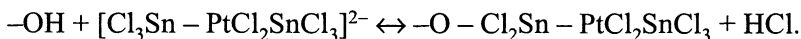
Нижний индекс у олова означает количество лигандов  $\text{SnCl}_3$  в комплексе. Здесь важно отметить, что при длительном старении растворов в них выпадает осадок платины или сплава с оловом.

Отметим ряд интересных результатов, полученных при изучении механизмов закрепления комплексов на поверхности оксида алюминия различными физическими методами:

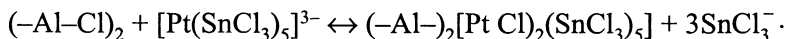
- Ионный обмен



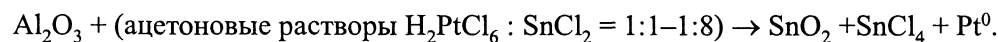
- Гидролиз связи лиганда Sn-Cl [253]



- Лигандное замещение с изменением числа лигандов во внутренней координационной сфере [253]



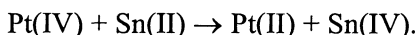
- Red-Ox разрушение комплексов [254]



Данный механизм разрушения комплексов наблюдался и при сушке катализаторов на цинк-алюминиевой шпинели, полученных методом пропитки из водных растворов [251].

Завершая рассмотрение данной каталитической системы, выделим наиболее яркие особенности процессов формирования катализаторов, полученных при нанесении Pt–Sn-комплексов:

1. Использование в качестве реагента наиболее доступного реактива  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  приводит к появлению в пропиточном растворе соединений Sn(IV), которые легко сублимируются в процессе термообработки:



2. Для предотвращения гидролиза хлорида олова(II) в водных растворах необходимо поддержание высоких концентраций  $\text{HCl}$ . По этой причине сорбция из водных растворов в значительной степени подавлена ионами  $\text{Cl}^-$ .

3. Сорбция комплексов на шпинельных носителях даже из неводных растворов очень мала из-за низкой величины поверхности носителей.

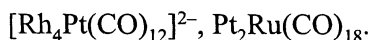
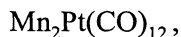
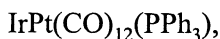
4. Pt–Sn-комплексы трансформируются во времени как в водных, так и в неводных растворах, что может приводить к невоспроизводимости свойств получаемых катализаторов.

5. Сорбция комплексов из неводных сред на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  слабее, чем сорбция иона  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Предельная сорбционная емкость  $a_\infty$  и коэффициент Генри уменьшаются в следующем ряду:  $[\text{PtCl}_6]^{2-} \gg \text{Pt-Sn}_5 > \text{Pt-Sn}_2 > \text{Pt-Sn}_1$ .

6. Процесс сорбции комплексов сопровождается трансформацией их структуры.

Полученные результаты в конечном счете привели к тому, что при разработке промышленных Pt–Sn-катализаторов риформинга и дегидрирования были использованы другие подходы к их приготовлению, о которых будет сказано ниже.

Большой интерес в литературе вызывают карбонильные кластеры как предшественники активных компонентов в нанесенных биметаллических катализаторах. Ниже приведены составы только нескольких кластеров из громадного их числа, описанного в литературе [214]:



Однако до настоящего времени очень мало примеров успешного применения карбонильных кластеров при синтезе катализаторов. Здесь две причины. Первая состоит в том, что при контакте с поверхностными гидроксильными группами происходит разрушение карбонильных кластеров с частичным окислением металлов, т. е. уже на стадии нанесения не реализуется идея, которая была положена в основу их использования. Вторая причина, несомненно,

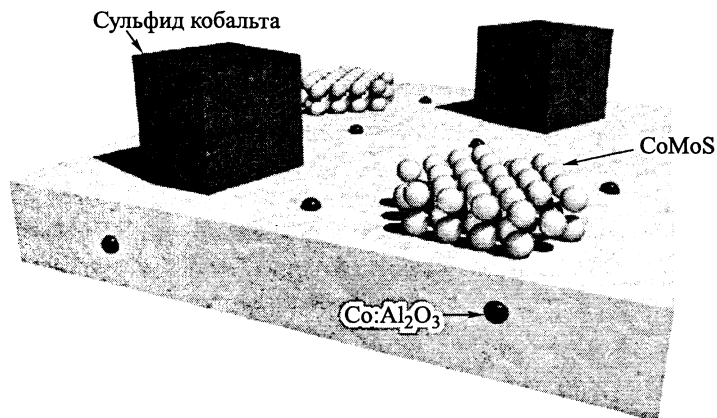


Рис. 105. Поверхностный состав Co–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов гидроочистки.

связана с высокой опасностью работы с оксидом углерода и карбонильными комплексами.

Наиболее удачный пример целенаправленного синтеза нанесенного биметаллического активного компонента заданного состава – использование биметаллического Co–Mo-цитратного комплекса состава  $\text{Co}_2[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в качестве предшественника для приготовления сульфидных Co–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов гидрообессеривания [255]. Согласно современным представлениям, наиболее активными катализаторами являются системы, в которых сформирована активная Co–Mo–S-фаза так называемого второго типа (рис. 105). В таких катализаторах до стадии сульфидирования до минимума сведены процессы взаимодействия наносимых компонентов с носителем и организовано взаимодействие кобальта с молибденом. Это обеспечивает наиболее полное сульфидирование нанесенных компонентов и препятствует образованию отдельной фазы сульфида кобальта и алюмината кобальта.

Основными принципами целенаправленного формирования катализаторов гидроочистки последнего поколения являются:

1. Целенаправленный синтез в растворе цитратного комплекса состава  $\text{Co}_2[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – биметаллических предшественников активных центров, состав и строение которых обуславливает дальнейшее селективное образование Co–Mo–S-фазы второго типа (рис. 106).

2. Нанесение комплексного соединения  $\text{Co}_2[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  из раствора на поверхность гранул носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях, способствующих сохранению структуры исходного четырехъядерного аниона  $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$ , а также координации к нему катионов  $\text{Co}^{2+}$ .

3. Оптимальные условия сушки и активации катализатора при низких температурах, исключающих разрушение комплекса и взаимодействие его компонентов с объемом носителя.

4. Оптимальные условия сульфидирования, обеспечивающие наибольшую глубину сульфидирования.

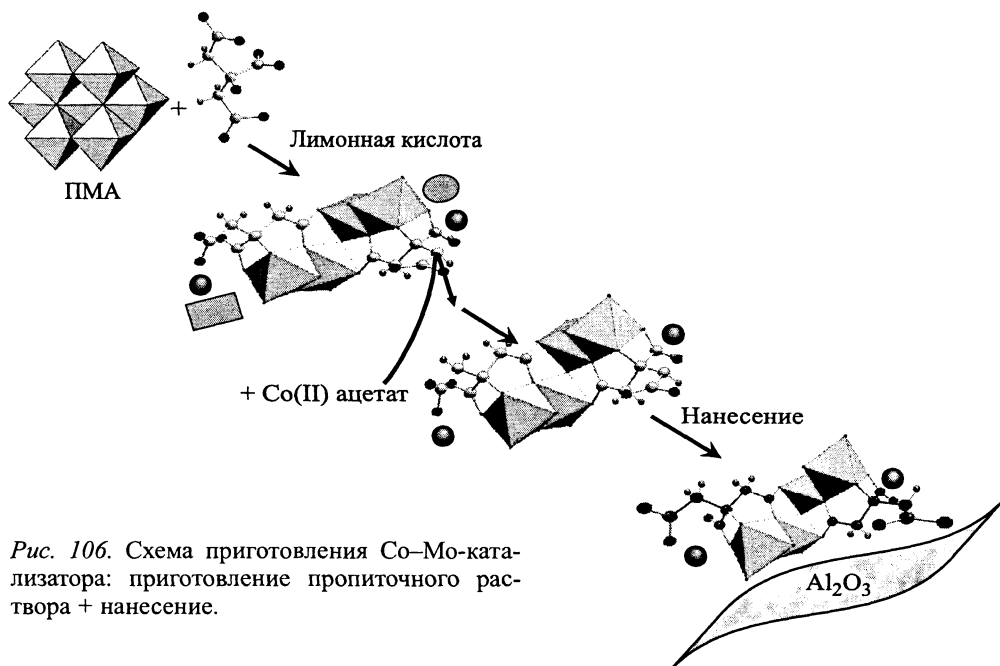


Рис. 106. Схема приготовления Co–Mo-катализатора: приготовление пропиточного раствора + нанесение.

#### 9.10.4. Раздельное нанесение компонентов

##### 9.10.4.1. Нанесение активного металла на модифицированный носитель

Как было показано на рис. 93, в случае раздельного нанесения компонентов возможно два варианта:

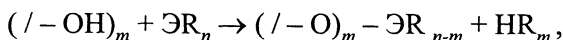
- 1) сначала наносят модифицирующий элемент, а затем соединение активного компонента;
- 2) на активный однокомпонентный катализатор наносят соединение модифицирующего компонента.

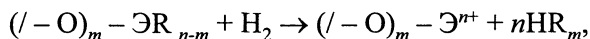
Рассмотрим особенности приготовления в случае первого варианта нанесения. Наиболее целенаправленный синтез здесь возможен с использованием модели синтеза, предложенной Ю.И. Ермаковым с соавторами и основанной на использовании закрепленных металлоорганических комплексов [64].

Метод состоит из нескольких стадий:

- а) синтез низковалентных поверхностных ионов переходных элементов, связанных с поверхностью химической связью;
- б) нанесение на модифицированный носитель металлоорганического соединения металла VIII группы;
- в) восстановление катализатора водородом.

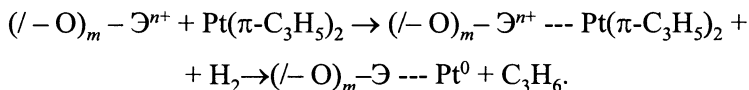
Синтез поверхностных низковалентных ионов проводят восстановлением поверхностных металлоорганических, алкоксидных и ацетатных соединений Mo, W, Re, Sn по схеме





где / – поверхность  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Э – Mo, W, Re, Sn; R –  $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , OAc.

Нанесение платины, палладия или никеля проводят обработкой модифицированного носителя  $\pi$ -аллильными соединениями металлов. При этом низковалентные ионы являются центрами сорбции наносимых соединений по схеме



Органические лиганды легко удаляются при восстановлении катализатора. Низковалентные поверхностные ионы модифицирующего элемента являются центрами стабилизации дисперсных частиц (кластеров) нанесенного металла. Для платины размер частиц не превышает 0,5 нм, т. е. дисперсность практически близка к единице.

Нетрудно заметить, что представленная схема синтеза есть не что иное как синтез биеlementных катализаторов в рамках III модели активных компонентов (см. рис. 92).

К очевидному недостатку данного подхода следует отнести сложность синтеза, поскольку процесс необходимо проводить без контакта реагентов и получаемых катализаторов с атмосферой воздуха.

При нанесении из неорганических соединений процесс приготовления состоит из следующих стадий:

- а) сорбция (или пропитка) соединения добавки на поверхности носителя;
- б) прокалка или восстановление;
- в) сорбция соединения платины  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ;
- г) термическая обработка, восстановление.

Все протекающие здесь процессы типичны для приготовления однокомпонентных нанесенных систем. Особенность состоит в том, что нанесение аниона  $\text{PtCl}_6^{2-}$  проводится уже на модифицированный носитель. В зависимости от кислотно-основных свойств оксида модифицирующей добавки может изменяться pH изоэлектрической точки носителя, что в свою очередь может изменять его сорбционную способность. Так, добавки оксидов основной природы: CuO, MgO, SnO и т. п., будут повышать сорбционную способность оксида алюминия. Напротив, добавки кислой природы:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ , понижают адсорбционную способность. Нетрудно заметить, что формирование оксидов добавок с переменной валентностью зависит от среды термообработки носителя. Частицы SnO формируются после восстановления в водороде образцов носителя, пропитанных растворами  $\text{SnCl}_2$  или  $\text{SnCl}_4$ . Прокалка тех же образцов на воздухе приводит к формированию частиц  $\text{SnO}_2$ .

На практике данный метод приготовления используется в более оптимизированном варианте. Введение модифицирующей добавки осуществляют на стадии приготовления носителя. Так готовят Pt–Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы риформинга и дегидрирования по технологии фирмы UOP. Хлорид олова(II)

добавляют вместе с гексаметилентетрамином в водный коллоидный раствор золя гидроксида алюминия, а далее проводят жидкостную формовку сферического гидроксида алюминия в горячем масле. После прокаливания на воздухе на полученный  $\text{SnO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ -носитель методом сорбции в присутствии конкурентов наносят платину из раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Аналогичный подход был использован и при синтезе  $\text{Pt--Sn/ZnAl}_2\text{O}_4$ -катализатора дегидрирования парафинов  $\text{C}_4\text{--C}_5$  в среде водяного пара. Добавки олова в виде дисперсного порошка  $\text{SnO}_2$  вводили на стадии мокрого механического смешения оксида цинка и псевдобёмита. После прокаливанием на воздухе при  $1000^\circ\text{C}$  на полученный носитель  $\text{SnO}_2\text{--ZnAl}_2\text{O}_4$  методом адсорбции  $\text{PtCl}_6^{2-}$  наносили платину. Размер частиц платины в готовом катализаторе составил  $1,5\text{--}2,0$  нм [213]. Это позволило примерно в 2,5 раза сократить содержание платины в катализаторе по сравнению образцами, полученными методом пропитки из водных растворов  $\text{Pt--Sn}$ -комплексов.

#### 9.10.4.2. Нанесение модифицирующего элемента на активный металл

Впервые этот подход был использован при реактивации дезактивированных монометаллических  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов риформинга путем их пропитки растворами соединений олова с последующей сушкой и термообработкой. Однако, конечно, такой прием не смог получить широкого распространения. Более интересным представляется метод *поверхностно-контролируемых реакций (метод Маргитфалви)* [256]. В рамках этого метода проводят следующие операции.

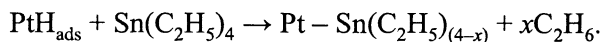
1. Синтез высокодисперсных нанесенных частиц платины в соответствии с известными подходами синтеза высокодисперсных монометаллических катализаторов.

2. Восстановление полученного на стадии 1 катализатора.

3. Нанесение на восстановленный катализатор металлоорганических соединений модифицирующего элемента  $\text{ЭR}_4$  ( $\text{Э} - \text{Sn, Pb}$ ;  $\text{R} - \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ ).

При этом могут протекать две реакции:

- а. Поверхностная реакция комплексов с хемосорбированным на платине водородом



- б. Взаимодействие наносимых комплексов с ОН-группами носителя  
носитель /–  $\text{OH} + \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \rightarrow \text{носитель} / - \text{O} - \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_6$ .

Поскольку скорость первой реакции существенно больше второй, то уменьшая концентрацию комплекса в растворе, можно практически исключить реакцию б.

4. Восстановление поверхностного комплекса

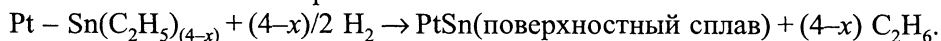


Схема формируемого таким методом активного компонента приведена на рис. 107 [256, 257]. В этом методе количество наносимого и взаимодействующего

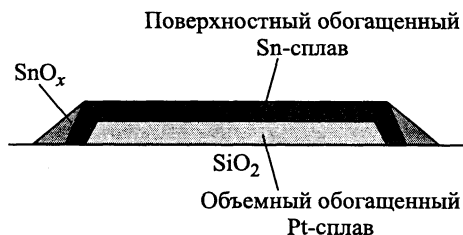
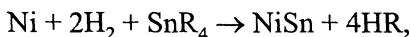


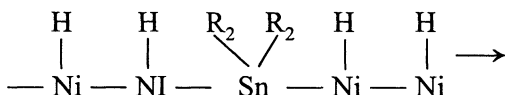
Рис. 107. Схематическое представление активного компонента, полученного методом поверхностно контролируемых реакций.

щего с активным металлом модифицирующего элемента четко контролируется дисперсностью активного металла.

Несколько другой подход был использован в методе Стыценко–Розовского. Авторы данного метода исходили из того постулата, что низкая селективность многих нанесенных металлов, например никеля в реакциях превращения углеводородов, часто обусловлена протеканием побочной реакции гидрогенолиза на дефектных участках поверхности нанесенного никеля. Поэтому, если на таких дефектных участках провести гидрогенолиз металлоорганического комплекса  $\text{SnR}_4$  в среде водорода по схеме



то произойдет образование поверхностных интерметаллидов, в которых эти участки будут блокированы модифицирующим металлом:



Действительно, эксперименты подтвердили правоту этого подхода. Модифицированные таким образом нанесенные никелевые катализаторы обладали более высокой селективностью в высокотемпературных реакциях гидрирования [258].

### 9.10.5. Выбор среды предварительной обработки биметаллических катализаторов

Вопрос о выборе среды предварительной термообработки не стоит при приготовлении катализаторов с использованием металлоорганических соединений, поскольку, как было показано выше, термообработка этих катализаторов проводится в восстановительной среде. Однако данный вопрос актуален для систем, приготовленных методом совместного или отдельного нанесения с использованием неорганических предшественников. Как и в случае монометаллических катализаторов, здесь невозможно дать однозначного рецепта, в какой среде следует проводить термическую обработку. Выбор среды будет зависеть от природы активного металла и модифицирующей добавки, природы носителя. Далее на примере приготовления нанесенных на шпинельные носители биметаллических платиновых катализаторов мы покажем, насколько важен бывает правильный выбор среды предварительной термообработки для получения в конечном итоге активного катализатора. Однако прежде, чем

показать это, необходимо рассмотреть состояние и генезис нанесенных компонентов в процессе термообработки в различных средах.

Модифицирующие добавки по характеру их взаимодействия с носителем и платиной в процессе термических обработок можно условно разделить на две группы. К первой группе можно отнести добавки, образующие поверхностные соединения с носителем в процессе восстановления и не взаимодействующие с платиной в процессе окислительной термообработки. Типичными представителями этой группы добавок являются добавки олова, германия, свинца, индия и т. п. [113, 213, 217, 248, 249, 251].

Ко второй группе следует отнести добавки, образующие с носителем поверхностные и объемные твердые растворы или алюминаты на стадии окислительной обработки, а с платиной – сложные оксидные соединения. Характерным представителем первой группы являются добавки меди [213].

На примере системы Pt–Sn/шпинель рассмотрим фазовые превращения нанесенных компонентов при термообработке в различных средах для катализаторов с добавками первой группы. Схема этих превращений, полученных из данных РФА, ЭМВР и ЯГР-спектроскопии, приведена на рис. 108 [113, 213, 251].

При прокаливании на воздухе Pt–Sn-катализаторов, приготовленных методом пропитки из растворов комплексов, происходит разрушение комплекса с образованием частиц металлической (нуль-валентной) платины и частиц  $\text{SnO}_2$  [251]. При восстановлении прокаленных катализаторов протекают следующие последовательно-параллельные процессы:

- восстановление  $\text{Sn}^{4+}$  до  $\text{Sn}^{2+}$  с образованием поверхностных частиц  $\text{SnO}$ ;
- взаимодействие части ионов  $\text{Sn}^{2+}$  с носителем с образованием поверхностного алюмината олова  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$ ;
- более глубокое восстановление ионов  $\text{Sn}^{2+}$ , контактирующих с нуль-валентной платиной, за счет каталитического действия платины до атомов  $\text{Sn}^0$ ;
- взаимодействие атомов  $\text{Sn}^0$  с частицами платины и образование сплавных частиц.

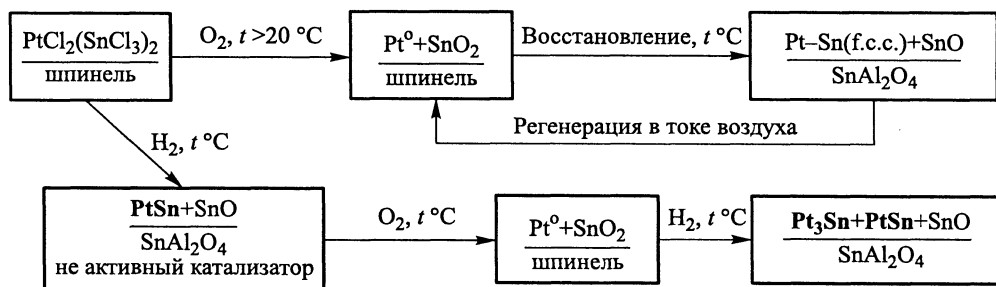


Рис. 108. Схема фазовых превращений при термообработке в различных средах в катализаторах Pt–Sn/шпинель.

Шпинель –  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .  $t = 580^\circ\text{C}$ .



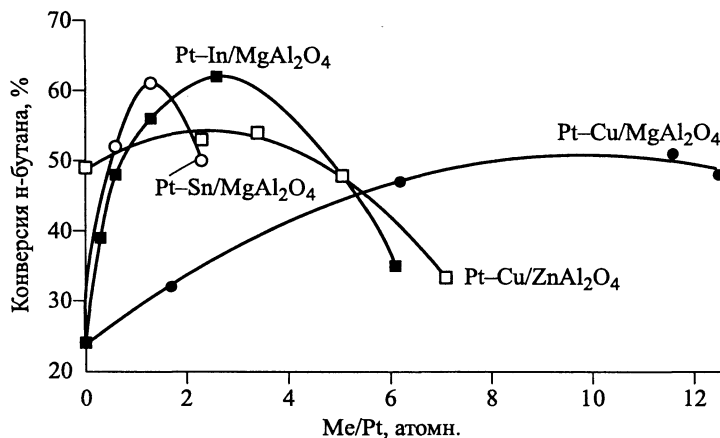


Рис. 109. Зависимость оптимального соотношения Me/Pt ( $\text{Pt} = 1 \text{ мас. \%}$ ) в биметаллических катализаторах дегидрирования н-бутана от природы модифицирующей добавки и химического состава шпинельного носителя.

Условия реакции:  $T - 575^\circ\text{C}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} : \text{H}_2 = 1 : 0,25$ .

При оптимальном соотношении  $\text{Sn} : \text{Pt}$  в катализаторе, обеспечивающем наилучшие показатели каталитической активности и селективности (см. рис. 103 и 109), образуются высокоактивные частицы сплава ГЦК-структуры (твёрдый раствор олова в платине). При более высоком содержании олова формируются сплавы  $\text{PtSn}$  или  $\text{PtSn}_2$ , обогащенные оловом, что приводит к снижению каталитической активности.

Глубина взаимодействия добавок олова в степени окисления 2+ с носителями зависит от структуры, химического состава и удельной поверхности последних. Так, она наивысшая для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и наименьшая для шпинелей и  $\text{SiO}_2$  [230, 231]. По этой причине, если проводить восстановление непрокаленных  $\text{Pt-Sn}$ -катализаторов, нанесенных на  $\text{Zn-Al}$ - и  $\text{Mg-Al}$ -шпинели, без предварительной окислительной термообработки, то это приведет к преимущественному восстановлению олова до нуль-валентного состояния и формированию неактивных сплавов типа  $\text{PtSn}$  или  $\text{PtSn}_2$ , что вызывает дезактивацию катализаторов [250]. При предварительном восстановлении  $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов процесс в значительной степени осложнен образованием поверхностных алюминатов олова(II), и здесь удастся получить активные сплавы ГЦК-структуры. Однако наилучших результатов все-таки и для данной системы удастся достигнуть при восстановлении предварительно окисленных катализаторов.

Более разнообразные состояния нанесенных частиц наблюдаются в  $\text{Pt-Cu}$ /шпинель-катализаторах. С помощью методов ЭПР, ЭСДО, ТПВ и РФА [259, 260] нами установлено, что медь на шпинелях после прокалики на воздухе может находиться в различных состояниях:

- 1) в виде изолированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в искаженной октаэдрической координации кислорода;
- 2) в виде магнитных ассоциатов  $\text{Cu-O-Cu}$ ;

3) в виде ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в тетраэдрических позициях твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ;

4) фазы  $\text{CuO}$ ;

5) шпинели  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ .

Доля того или иного состояния в образце зависит от состава исходного носителя и величины его поверхности, содержания нанесенной меди, способа нанесения (адсорбция или пропитка) и температуры восстановления. Так, например, образование фазы  $\text{CuO}$  на  $\text{Zn-Al}$ -шпинели с удельной поверхностью не более  $20 \text{ м}^2/\text{г}$  нами зафиксировано уже при содержании  $\text{CuO} > 0,5 \text{ мас. \%}$ . В то же время оксидная фаза на  $\text{Mg-Al}$  не наблюдалась вплоть до  $2,5\text{--}3,0 \text{ мас. \%}$ .

В процессе окислительной термообработки биметаллического  $\text{Pt-Cu}$ -катализатора помимо взаимодействия с носителем медь может образовывать с платиной оксидные соединения типа  $\text{CuPt}_3\text{O}_6$  и твердые растворы  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}$  ( $x = 0,135\text{--}0,355$ ) [260]. Поскольку после прокаливания часть меди и часть платины остаются в катализаторе в не связанном друг с другом виде, то, очевидно, взаимодействие платины и меди между собой конкурирует с реакциями взаимодействия каждого из нанесенных компонентов с носителем, о которых было сказано выше. В связи с этим глубина взаимодействия между собой будет существенным образом зависеть от природы исходного носителя, способа и условий нанесения компонентов и их соотношения. Так, степень связывания  $\text{Pt}$  в смешанные оксидные фазы максимальна при получении катализатора совместной пропиткой или адсорбцией платины на медьсодержащий носитель и минимальна при последовательном нанесении меди на прокаленный монометаллический платиновый катализатор. Из-за отмеченного выше эффекта сильного взаимодействия платины с  $\text{Mg-Al}$ -шпинелью для получения одинакового количества  $\text{Pt-Cu}$ -оксидных фаз, при прочих равных других условиях приготовления, требуется значительно большее количество меди, чем для  $\text{Zn-Al}$ -носителя. С другой стороны, факт образования этих соединений указывает на то, что добавки меди препятствуют процессу взаимодействия платины с  $\text{Mg-Al}$ -шпинелью.

Стабилизация платины в виде платиномедных оксидных соединений играет очень важную роль в формировании как дисперсности, так и состава образующихся при последующем восстановлении частиц  $\text{Pt-Cu}$ -сплава [113, 260]. Из рис. 110 видно, что размер частиц сплава резко уменьшается с увеличением соотношения  $\text{Cu} : \text{Pt}$  в катализаторе, приготовленном методом, обеспечивающим наибольшую степень взаимодействия на стадии проковки. Здесь мы еще раз встречаемся с явлением, которое можно считать общим: стабилизация нанесенной платины в виде поверхностных или объемных оксидных соединений способствует повышению дисперсности металлических частиц платины при последующем восстановлении.

Образование активных твердых растворов  $\text{Pt-Cu}$  ( $\text{Cu} < 25\text{--}30 \text{ ат. \%}$ ) происходит из соединения с избытком платины –  $\text{CuPt}_3\text{O}_6$ . При увеличении содержания меди в оксидной фазе после восстановления в катализаторе происходит

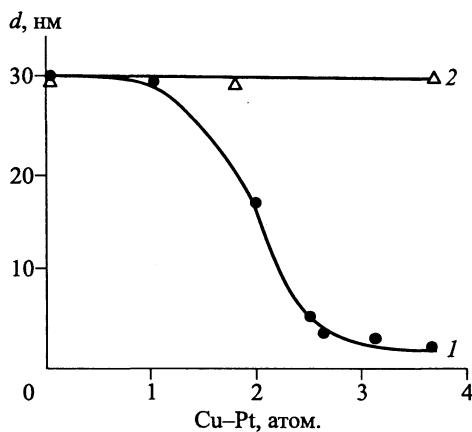


Рис. 110. Зависимость размера частиц Pt-Cu твердых растворов от отношения Cu/Pt в катализаторах, приготовленных методом совместной пропитки (1) и последовательным нанесением меди на образец Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2).

образование частиц сплава с большим содержанием меди и меньшей активностью. Поскольку состав как оксидных фаз, так и образующихся из них сплавов зависит от общего содержания меди в катализаторе, то зависимость каталитической активности от соотно-

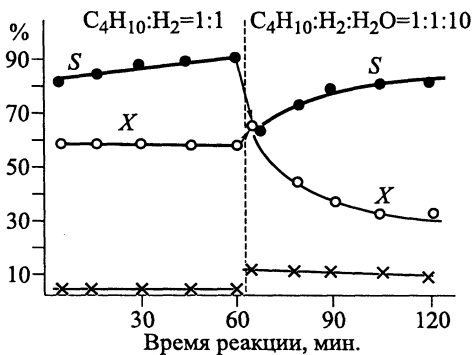
шения Cu : Pt имеет экстремальный характер (см. рис. 109). Причем, нетрудно заметить, что более сильное взаимодействие как платины, так и меди с Mg-Al-шпинелью требует для достижения максимума активности значительно больших количеств меди, чем для Zn-Al-шпинели.

#### 9.10.6. Влияние реакционной среды на формирование активных компонентов в биметаллических катализаторах

Формирование как фазового, так и поверхностного состава активного компонента не заканчивается стадией термической обработки, и оно продолжается в процессе проведения каталитических испытаний. Реакции дегидрирования *n*-бутана или изопентана оказались очень удобными для изучения проявления эффектов поверхностной и объемной сегрегации сплавов. Процесс можно проводить в восстановительной среде с целью получения олефинов или при разбавлении сырья водяным паром для сдвига равновесия реакции в сторону получения диолефинов. В первом случае следует ожидать, согласно теории поверхностной сегрегации сплавов, обогащения поверхности сплавов платиной, и поэтому наблюдается заметный рост активности даже при дегидрировании на сплавах типа PtSn, так как состав поверхности, по-видимому, приближается к таковому для сплавов ГЦК-структуры. В среде водяного пара поверхность может обогащаться неактивным металлом и поэтому для сплава PtSn наблюдается полная потеря активности. По этой причине, по-видимому, неактивны в среде водяного пара и другие сплавы σ-PtZn, PtIn и PtPb.

Влияние реакционной среды для сплавов ГЦК-структуры зависит от природы модифицирующего элемента. Так, твердый раствор олова в платине (Sn = 8 ат.%) и сплав Pt<sub>3</sub>Sn менее чувствительны к присутствию водяного пара, что и обуславливает применение этого катализатора для процесса одностадийного дегидрирования парафинов до диолефинов. Для твердых растворов Pt-Cu наблюдается уменьшение каталитической активности и селективности при разбавлении сырья водяным паром, чем выше содержание меди в сплаве,

Рис. 111. Влияние разбавления сырья водяным паром на степень превращения ( $X$ ) и селективность ( $S$ ) в реакции дегидрирования  $n$ -бутана на  $\text{Pt-In/MgAl}_2\text{O}_4$ -катализаторе.



тем более чувствительна становится система к отравляющему действию водяного пара [260]. Подобное поведение в среде водяного пара наблюдалось и для  $\text{Pt-In}$ -катализатора, который при дегидрировании в восстановительной среде обладает более высокими показателями каталитической активности и селективности, чем в среде водяного пара (рис. 111).

Как предельный случай поверхностной сегрегации можно рассматривать процесс полного разрушения сплавов в окислительной среде при регенерации катализаторов от углеродистых отложений. Однако эта сегрегация обратима, поскольку катализаторы выдерживают громадное количество таких циклов дегидрирование–регенерация.

\* \* \*

В заключение данного раздела перечислим основные факторы, определяющие формирование нанесенного сплава заданного состава и структуры.

#### 1. Условия приготовления:

условия и последовательность нанесения компонентов;  
концентрация и соотношение наносимых компонентов;  
природа используемого носителя и элемента модифицирующей добавки;  
среда предварительной обработки и условия активации;  
состав реакционной среды и условия проведения каталитических экспериментов.

2. Физико-химические свойства тройной системы: *носитель – предшественник активного металла – соединение добавки*, – обуславливают выбор параметров синтеза.

Определяющим звеном в процессе формирования нанесенных сплавов и их предшественников является протекание двух параллельных реакций: взаимодействие наносимых компонентов с носителем и между собой на различных этапах приготовления катализаторов. В этой связи параметры приготовления очень часто могут быть вторичными по сравнению с физико-химическими свойствами системы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном в книге материале автор попытался показать, что уже в настоящее время приготовление твердых пористых катализаторов в значительной степени из «кулинарного искусства», основанного на эмпирическом и интуитивном переборе условий и методов, стало превращаться в глубокую фундаментальную науку. Это происходило по мере возникновения и развития физических методов исследования, позволяющих проследить изменения характеристик и свойств получаемого катализатора на всех его – начальных, промежуточных и конечных – стадиях приготовления. По мере углубления наших знаний о механизмах формирования каталитических систем происходило и происходит усовершенствование и усложнение методов приготовления, открываются при этом новые возможности для приготовления высокоизбирательных и активных катализаторов, в том числе новых уникальных наносистем – катализаторов перспективных технологий завтрашнего дня.

Автор надеется, что данная книга окажется полезной в первую очередь молодым исследователям, только начинающим осваивать науку о катализе и катализаторах. В то же время следует особо отметить, что данная книга не является прописью по приготовлению реальных промышленных катализаторов, а изложенный материал дает только общие подходы к целенаправленному синтезу катализаторов с заданными свойствами. В этой связи еще раз целесообразно подчеркнуть, что научные основы приготовления катализаторов включают в себя решение двух *равнозначных по важности и взаимосвязанных задач*, хотя и имеющих свои собственные фундаментальные законы:

1. Управление процессом синтеза заданных химического, фазового состава катализатора и структуры его активной поверхности.
2. Управление процессом формирования заданных текстуры (удельной поверхности и пористой структуры), механической прочности, формы и размера зерна катализатора.

Фундаментальные законы формирования дисперсных систем по механизмам конденсации или диспергирования неотвратимо вынудили нас разделить каталитические системы по методам их приготовления и далее в рамках каждого метода рассматривать закономерности формирования их фазового состава и текстурных характеристик. Поскольку синтез катализаторов является многостадийным процессом, то деление по методам приготовления было

основано на ключевой стадии, определяющей в значительной степени конечные свойства катализаторов.

Учитывая вводный характер данной книги, были рассмотрены физико-химические основы только важнейших традиционных методов приготовления катализаторов и современные тенденции в их развитии и усовершенствовании (осаждение и соосаждение, термическое разложение, механическое смещение, нанесение). За пределами глубокого рассмотрения остались не только новые нетрадиционные методы приготовления, но и ряд специальных методов (плавление, выщелачивание др.), которые достаточно давно применяются на практике. Однако по этим методам выпущено громадное количество обзоров и монографий, к которым мы отсылаем читателей. В данной книге практически не рассмотрены вопросы синтеза цеолитов. Возможно, специалисты в области приготовления цеолитов расценят этот факт как существенный недостаток книги. Но здесь мы сошлемся на то обстоятельство, что синтез цеолитов – это настолько обширная область и сложная проблема, что в рамках одной небольшой книги изложить все, даже основные аспекты их приготовления, не представляется возможным. Интересно при этом отметить, что отечественные и международные конференции по цеолитам проводятся отдельно от конференций по научным основам приготовления катализаторов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат, 1955. С. 5–28.
2. Боресков Г.К. Научные основы приготовления катализаторов // Катализаторы и каталитические процессы. Сб. науч. тр. Новосибирск: Ин-т катализа, 1977. С. 29–56.
3. Фенелонов В.Б. Элементарные механизмы формирования текстуры катализаторов // Научные основы приготовления катализаторов. Матер. Всесоюзн. совещания. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1984. С. 130–158.
4. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
5. Боресков Г.К. Генезис катализаторов // Журн. физ. химии. 1935. Т. 6, вып. 2-3. С. 255–262.
6. Буянов Р.А. Современное понимание научных основ приготовления и технологии катализаторов // Научные основы приготовления и технологии катализаторов. Сб. науч. тр. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1990. С. 1–15.
7. Буянов Р.А., Пахомов Н.А. Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых методов приготовления катализаторов // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46, № 5. С. 711–727.
8. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
9. Криворучко О.П., Буянов Р.А. Теоретические основы приготовления катализаторов и носителей из осажденных гидроксидов // Научные основы приготовления катализаторов. Матер. Всесоюзн. совещания. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1984. С. 67–79.
10. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 463 с.
11. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1983. 262 с.
12. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 250 с.
13. Сеттерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 520 с.
14. Boudar M., Aldag A.W., Benson J.E., Dougharty N. A., Harkins C. G. On the specific activity of platinum catalysts // J. Catalysis. 1966. V. 6, N 1. P. 92–99.
15. Boudar M., Aldag A.W., Ptak L.D., Benson J.E. On the selectivity of platinum catalysts // J. Catalysis. 1968. V. 11. N 1. P. 35–45.
16. Садыков В.А., Исупова Л.А., Булгаков Н.Н. Влияние механической активации на объемную и поверхностную дефектную структуру и реакционную способность некоторых оксидов переходных металлов // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6, № 2–3. С. 215–222.

17. Молчанов В.В., Буянов Р.А. Механохимия катализаторов // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 5. С. 476–493.
18. Молчанов В.В., Буянов Р.А., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Шмаков А.Н., Боронин А.И., Володин А.М. Природа влияния механохимической активации на каталитические свойства оксида цинка // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 5. С. 724–733.
19. Isupova L.A., Aleksandrov V.Yu., Popovskii V.V., Balashov V.A., Davydov A.A., Budneva A.A., Kryukova N.N. Effect of mechanical activation on the catalytic, physical and chemical properties of copper oxide // React. Kinet. Catal. Lett., 1986, V. 31, N 1. P. 195–202.
20. Молчанов В.В., Буянов Р.А., Павлюхин Ю.Т. Влияние механохимической активации на каталитические свойства ферритов со структурой шпинели // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44, № 6. С. 860–864.
21. Исупова Л.А., Садыков В.А., Паули И.А., Андрюшкова О.В., Полубояров В.А., Литвак Г.Н., Бургина Е.В., Соловьева Л.П., Коломейчук В.Н. Влияние механической активации на физико-химические свойства оксидов марганца. С.-Петербург, Россия, 1995: Междунар. научн. семинар: «Механохимия и механохимическая активация». Тез. докладов. СПб., 1995.
22. Sadykov V.A., Isupova L.A., Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Litvak G.S., Burgina E.B., Kustova G.N., Kolomiichuk V.N., Ivanov V.P., Paukshtis E.A., Golovin A.V., Avvakumov E.G. Effect of Mechanical Activation on the Real Structure and Reactivity of Iron (III) Oxide with Corundum-Type Structure // J. Solid State Chem. 1996. V. 123, N 2. P. 191–202.
23. Буянов Р.А., Золотовский Б.П., Молчанов В.В. Механохимия в катализе // Сиб. хим. ж. 1992. Вып. 2. С. 5–15.
24. Аввакумов Е.Г., Молчанов В.В., Буянов Р.А., Болдырев В.В. Дефекты кристаллографического сдвига и каталитическая активность диоксида титана // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 2. С. 367–370.
25. Исупова Л.А., Александров В.Ю., Поповский В.В., Мороз Э.М., Литвак Г.С., Крюкова Г.И. Влияние механохимического активирования на физико-химические свойства оксида кобальта (II) и (III). // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. Вып. 1. С. 39–43.
26. Попов Б.И., Абаулина Л.И., Кустова Г.Н., Клевцова Р.Ф., Бибин В.Н., Боресков Г.К. Об активном компоненте железомolibденового катализатора окисления метанола в формальдегид // Докл. АН СССР. 1975. Т. 22, № 6. С. 1359–1362.
27. Андрушкевич М.М. Научные основы технологии оксидных катализаторов дегидрирования углеводородов // Научные основы приготовления катализаторов. Матер. Всесоюзн. совещания. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1984. С. 25–66.
28. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние. 1999. 469 с.
29. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика – новая область науки. М.: Знание, 1958. 64 с.
30. Котельников Г.Р., Патанов В.А. Формование катализаторов // Научные основы производства катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние. 1982. С. 37.
31. Ребиндер П.А., Шукин Е.Д., Марголис Л.Я. О механической прочности пористых дисперсных тел // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154, № 3. С. 695–698.
32. Шукин Е.Д. О некоторых задачах физико-химической теории прочности тонкодисперсных пористых тел-катализаторов и адсорбентов // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6, № 4. С. 641–650.



33. Буянов Р.А. Механизм дезактивации гетерогенных катализаторов // Там же. 1987. Т. 28, № 1. С. 157.
34. Пахомов Н.А. Проблемы обратимой и необратимой дезактивации нанесенных биметаллических катализаторов дегидрирования низших парафинов // Там же. 2001. Т. 42, № 3. С. 372–782.
35. Слинько М.Г. Оптимальные формы и размеры зерен катализаторов // Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964. С. 68–74.
36. Gololobov M., Beck I.E., Bragina G.O., Zaikovskiy V.I., Ayupov A.B., Telegina N.S., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. Platinum nanoparticle size effect on specific catalytic activity in n-alkane deep oxidation: Dependence on the chain length of the paraffin // Kinet. Catal. 2009. V. 50, N 6. P. 830–836 (Translated from Kinetika i Kataliz).
37. Campanati M., Fornasari G., Vaccari A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts // Catalysis Today. 2003. V. 77. P. 299–314.
38. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов // Промышленный катализ в лекциях. М.: Калвис, 2005. Вып. 1. С. 87–130.
39. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. О природе термохимической активации кристаллических гидроксидов // Изв. СО АН СССР. Серия хим. 1986. № 11, вып. 4. С. 39–44.
40. Menon P.G., Delmon B. Solid – State reactions // Handbook of Heterogeneous Catalysis (Ed. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp). New York; Weinheim: Wiley -VCH, 1997. V. 1. P. 100–118.
41. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1995. 301 с.
42. Jacobsen H., Kleinschmit P. Flame hydrolysis // Handbook of Heterogeneous Catalysis / Ed. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. New York; Weinheim: Wiley -VCH, 1997. V. 1. P. 94–100.
43. Дулякин В.К. Модельные и промышленные катализаторы: методы их синтеза и конструирования // Научные основы приготовления и технологии катализаторов. Пленарные доклады. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1996. С. 7–33.
44. Болдырев В.В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР // Механохимический синтез в неорганической химии / под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. С. 5–32.
45. Pechini M. P. U.S. Patent 3 330 697.1967.
46. Galkin A.A., Kostyuk B.G., Kuznetsova N.N., Turakulova A.O., Lunin V.V., Polyakov M. Unusual approaches to the preparation of heterogeneous catalysts and supports using water in subcritical and supercritical states // Kinetics and Catalysis. 2001. V. 42, N 2. P. 154.
47. Коробочкин В.В., Ковалевский Е.П. Изучение пористой структуры гидроксида алюминия, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // IV Российская конференция с участием стран СНГ Научные основы приготовления катализаторов. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 2000. С. 144.
48. Романова Р.Г., Ламберов А.А., Гибадуллин И.Х., Шмелев И.Г., Сопин В.Ф. Использование электрохимических технологий для синтеза и модифицирования носителей и катализаторов // Там же. С. 164.
49. Лапидус А.Л., Соломоник И.Г., Крылова А.Ю., Крашенинников Е.Г. Воздействие плазмы послесвечения на формирование кобальтовых катализаторов процесса Фишера–Тропша // Там же. С. 35.

50. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия. 1991. 240 с.
51. Угай Я.А. Общая химия. М.: Высш. шк., 1984. 440 с.
52. Криворучко О.П. Теория образования гидроксидов и регулирования их реакционной способности – основа научного подхода в приготовлении оксидных катализаторов // Научные основы приготовления катализаторов. Материалы Всесоюз. совещания. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1984. С. 137–155.
53. Максимов Н.Г., Ионе К.Г., Ануфриенко В.Ф., Кузнецов П.Н., Бобров Н.Н., Боресков Г.К. Влияние условий ионного обмена на состояние и каталитические свойства меди в цеолитах // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217, № 1. С. 135–138.
54. Баррет У., Санчес М., Смит Дж. Фазовые превращения в алюмосиликатных катализаторах // Катализ. Труды Первого междунар. конгресса по катализу. М.: ИЛ, 1960. С. 622–630.
55. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982, Т. 1. 416 с.; Т. 2. 1126 с.
56. Фролов Ю.Г., Шабанова Н.А., Лискин В.В., Павлов А.И. Получение устойчивых кремнезолей // Коллоидный журн. 1976. Т. 38, № 6. С. 1205–1207.
57. Семиколенов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // Успехи химии. 1992. Т. 61, № 2. С. 320–331.
58. Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев: Наук. думка, 1971. 348 с.
59. Bönemann H., Brinkmann R., Neiteler P. Preparation and catalytic properties of NR4<sup>+</sup>-stabilized palladium colloids // Appl. Organometallic Chem., 1994. V. 8, N 4. P. 361–378.
60. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 482 с.
61. Старостина Т.Г., Пивоварова И.В., Цырульников П.Г., Поповский В.В. Приготовление и исследование корочного окисномедного катализатора глубокого окисления // ЖПХ. 1980. Т. 53, № 5. С. 993–997.
62. Иванова А.С., Дзисько В.А., Кетчик С.В. Влияние природы носителя на каталитические свойства кобальтсодержащих катализаторов // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 2. С. 481–484.
63. Ермолов Л.В., Слинкин А.А. Сильное взаимодействие металл–носитель и его роль в катализе // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 4. С. 689–713.
64. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на оксидных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние. 1980. 245 с.
65. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 460 с.
66. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1973. С. 203–229.
67. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1978. 380 с.
68. Knozinger H., Ratnasamy P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites // Catal. Rev. 1978. V. 17, N 1. P. 31–70.
69. Пат. 2096325 РФ, С 01 F 7/02. Способ получения сферического оксида алюминия / Б.П. Золотовский, Г.А. Бухтиярова, Р.А. Буянов, В.И. Мурин, В.Р. Грунвальд, Л.В. Ефремова ; Заявлено 26.02.96; Оpubл. 20.11.97, Бюл. № 32.
70. Золотовский Б.П., Буянов Р.А., Бухтиярова Г.А., Тарабан Е.А., Мурин В.И. Грунвальд В.Р., Сайфуллин Р.А. Разработка технологии и создание производства сфе-

- рических алюмооксидных носителей, адсорбентов и катализаторов // ЖПХ. 1997. Т. 70, вып. 2, С. 299–305.
71. Pinakov V.I., Stoyanovsky O.I., Tanashev Yu. Yu., Pikarevsky A.A., Grinberg B.E., Dryab V.N., Kulik K.V., Danilevich V.V., Kuznetsov D.V., Parmon V.N. TSEFLAR™ – the centrifugal flash reactor for rapid thermal treatment of powdered materials // Chem. Engng. J. 2005. V. 107, N 1–3. P. 157–161.
  72. Isupova L.A., Tanashev Yu. Yu., Kharina I.V., Moroz E.M., Litvak G.S., Boldyreva N.N., Paukshtis E.A., Burgina E.B., Budneva A.A., Shmakov A.N., Rudina N.A., Kruglyakov V. Yu., Parmon V.N. Physico-chemical properties of Tseflar™-treated gibbsite and its reactivity in the rehydration process under mild conditions // Ibid. 2005. V. 107. N 1–3. P. 163–169.
  73. Пахомов Н.А., Молчанов В.В., Золотовский Б.П., Надточий В.И., Исупова Л.А., Тихов С.Ф., Кашкин В.Н., Харина И.В., Балашов В.А., Танашев Ю.Ю., Пархин О.А. Разработка катализаторов дегидрирования низших  $C_3 - C_4$  парафинов с использованием продуктов термоактивации гиббсита // Катализ в промышленности. 2008. Спецвыпуск. С. 13–19.
  74. Пат. РФ 2322290. Катализатор, способ его получения и процесс дегидрирования  $C_3 - C_5$  парафиновых углеводородов в олефины / Молчанов В.В., Пахомов Н.А., Исупова Л.А. и др.; заявитель и патентообладатель Институт катализа СО РАН. опубл. 20.08.02. Бюл. № 11. 11 с.
  75. Зенковец Г.А., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В. и др. Формирование оксидных ванадий-титановых катализаторов // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41, № 41. С. 628–640.
  76. Gavani F., Kortelli C., Frattini A., Panzacchi B., Ravaglia V., Trifiró F., Fumagalli C., Leanza R., Mazzoni G. The characterizations of the V species and the identification of the promoting effect of dopant in V/Ti/O catalysts for o-xylene oxidation // Catalysis Today. 2006. N 118. P. 298–306.
  77. Dias C.R., Portela M.F., Bond G.C. Oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over  $V_2O_5/TiO_2$  Catalysts. I. Influence of catalyst composition, preparation method and operating conditions on conversion and product selectivities // J. Catal. 1995. N. 157. P. 344–352.
  78. Bond G.C., Tahir S. Vanadium oxide monolayer catalysts. Preparation, characterization and catalytic activity // Appl. Catal. 1991. N 71. P. 1–31.
  79. Фотокатализ: вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы / Ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1991.
  80. Гаврилов В.Ю., Зенковец Г.А. Влияние условий осаждения гидрогеля диоксида титана на пористую структуру ксерогеля // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, № 1. С. 168–173.
  81. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
  82. Хозин Л.Г. Двуокись титана. М.: Химия, 1970. 176 с.
  83. Ko E.I. Sol-gel process // Handbook of Heterogeneous Catalysis / Ed. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. New York; Weinheim: Wiley-VCH, 1997. V. 1. P. 86–94.
  84. Szmigiel D., Raryg-Pilecka W., Mikiewicz E., Gliski M., Kielak M., Kaszukur Z., Kowalczyk Z. Ammonia synthesis over ruthenium catalysts supported on high surface area MgO and  $MgO-Al_2O_3$  systems // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 273, N 1-2. P. 105–112.

85. Klisinska A., Loridant S., Grzybowska B., Stoch J., Gressel I. Effect of additives on properties of  $V_2O_5/SiO_2$  and  $V_2O_5/MgO$  catalysts: II. Structure and physicochemical properties of the catalysts and their correlations with oxidative dehydrogenation of propane and ethane // *Ibid.* 2006. V. 309. N 1. P. 17–27.
86. Isaguliants G.V., Belomestnykh I.P. Selective oxidation of methanol to formaldehyde over V–Mg–O catalysts // *Catalysis Today.* 2005. V. 100, N 3–4. P. 441–445.
87. Borchert H., Jürgens B., Zielasek V., Rupprechter G., Giorgio S., Henry C.R., Bäumer M. Pd nanoparticles with highly defined structure on MgO as model catalysts: An FTIR study of the interaction with CO, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> under ambient conditions // *J. Catalysis.* V. 247, N 2. P. 145–154.
88. Aramendia M.A., Borau V., Jiménez C., Marinas J.M., Ruiz J.R., Urbano F.J. Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium oxides and their catalytic activity in the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction // *Appl. Catal. A: General.* 2003. V. 244. N 2. P. 207–215.
89. Koper O.B., Lagadic I., Volodin A.M., Klabunde K.J. Alkaline-earth oxide nanoparticles obtained by aerogel methods. Characterization and rational for unexpectedly high surface chemical reactivities // *Chem. Materials.* 1997. V. 9, N 11. P. 2468–2480.
90. Diao Yu., Walawender P.W., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Ricker T. Hydrolysis of Magnesium Methoxide. Effects of Toluene on Gel Structure and Gel Chemistry // *Ibid.* 2002. V. 14. P. 362–368.
91. Li Y.-X., Koper O., Atteya M., Klabunde K.J. Adsorption and decomposition of organophosphorus compounds on nanoscale metal oxide particles. In situ GC-MS studies of pulsed microreactions over magnesium oxide // *Ibid.* 1992. V. 4. P. 323–330.
92. Wagner G.W., Koper O.B., Lucas E., Decker S., Klabunde K.J. Reactions of VX, GD, and HD with Nanosize CaO: Autocatalytic Dehydrohalogenation of HD // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104, N 21. P. 5118–5123.
93. Mishakov I.V., Bedilo A.F., Richards R.M., Chesnokov V.V., Volodin A.M., Zaikovskii V.I., Buyanov R.A., Klabunde K.J. Nanocrystalline MgO as a Dehydrohalogenation catalyst // *J. Catal.* 2002. V. 206, N 1. P. 40.
94. Sun N., Klabunde K.J. Nanocrystal metal oxide–chlorine adducts: Selective catalysts for chlorination of alkanes // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. V. 121, N 23. P. 5587–5588.
95. Аверьянов В.А., Грудцын Ю.Д., Грудцына Д.У., Баташев С.А., Пахомов Н.А., Володин А.М., Клубунде К.Дж. Хлорирование метана на нанокристаллическом оксиде магния // *Изв. Тул. ГУ. Сер. Химия.* 2004. № 4. С. 45–49.
96. Mayo M.J. High and low temperature superplasticity in nanocrystalline materials // *Nanostructured Materials.* 1997. N 1–8. P. 717–726.
97. Song X., Sayari A. Sulfated zirconia-based strong solid-acid catalysts: recent progress // *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 1996. V. 38. P. 329–412.
98. Ivanova A.S., Moroz E.M., Litvak G.S. Physicochemical Properties of  $M_nO_m$ –ZrO<sub>2</sub> (M=Ca, Ba, Sm, Yb) compositions // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1998. V. 65. P. 169–172.
99. Bedilo A.F., Ivanova A.S., Pakhomov N.A., Volodin A.M. Synthesis of active sulfated zirconia catalysts by sulfating crystalline cubic and monoclinic ZrO<sub>2</sub> // 4th European Congress on Catalysis. EUROPCAT-IV. Book of Abstracts. 1999. P. 118.
100. Bedilo A.F., Ivanova A.S., Pakhomov N.A., Volodin A.M. Development of an ESR technique for testing sulfated zirconia catalysts // *J. Mol. Catalysis.* 2000. V. 158. P. 409–412.
101. Pakhomov N.A., Ivanova A.S., Bedilo A.F., Moroz E.M., Volodin A.M. New approach to preparation and investigation of active sites in sulfated zirconia catalysts for skele-

- tal isomerization of alkanes // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2002. V. 143. P. 353–360
102. Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Navio J.A., Hidalgo M.C., Colyn G., Tsodikov M., Maksimov Y., Suzdalev I. EXAFS study of the  $\text{Fe}_x/\text{ZrO}_2$  composite nanomaterials obtained by sol–gel synthesis // *J. Synchrotron Radiat.* 2001. V. 8, N 2. P. 528–530.
  103. Inoue M., Sato K., Nakamura T., Inui T. Glycothermal synthesis of zirconia–rare earth oxide solid solutions // *Catal. Lett.* 2000. V. 65, N 1–3. P. 79–83.
  104. Birkby I., Stevens R. Application of zirconia ceramics. // *Key Enging. Mater.* 1996. V. 122–124. P. 527.
  105. Hahn H. Synthesis and properties of nanostructured ceramics // *EUROMAT-99*, 27–30 September. Munich, 1999.
  106. Букаемский А.А., Соседов Н.А., Тарасова Л.С. Фазовые переходы, размерные и морфологические изменения в системе «гидроксид–оксид алюминия» при ударно-волновом воздействии // *Физика горения и взрыва*. 2005. Т. 41, № 1. С. 110–119.
  107. Бедило А.Ф. Исследование электроноакцепторных центров поверхности катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония методом ЭПР и закономерностей синтеза таких катализаторов по аэрогельной методике: Дисс. канд. хим. наук. Новосибирск, 1999.
  108. Inorganic Chemical Structure Database (ICSD) // <http://elib.locnet/icsd/index.html>
  109. Турко Г.А., Иванова А.С., Плясова Л.М., Литвак Г.С., Рогов В.А. Синтез и исследование систем  $\text{Ce–Zr–Y–La–O}$  со структурой флюорита // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 46, № 6. С. 932–939.
  110. di Monte R., Kašpar J. Heterogeneous environmental catalysis – a gentle art:  $\text{CeO}_2\text{–ZrO}_2$  mixed oxides as a case history // *Catalysis Today*. 2005. V. 100, N 1-2. P. 27–35.
  111. Буянов Р.А., Пахомов Н.А. Катализаторы и процессы дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов // *Кинетика и катализ*. 2001. Т. 42, № 1. С. 72–85.
  112. Пахомов Н.А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования // *Промышленный катализ в лекциях*. 2006. № 6. С. 53–98.
  113. Пахомов Н.А., Буянов Р.А. Закономерности формирования нанесенных биметаллических платиновых катализаторов дегидрирования низших парафинов // *Журнал прикладной химии*. 1997. Т. 70, вып. 7. С. 1133–1144.
  114. Тоценко С.Б., Дегтярева Э.В., Кайнарский И.С. Исследование кинетики синтеза магнезиальной шпинели // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1968. Т. 4, № 4. С. 563–567.
  115. Пахомов Н.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А., Плясова Л.М., Кетчик С.В., Котельников Г.Р., Лаврова Л.А. Закономерности формирования шпинельных  $\text{Al–Zn}$  носителей, получаемых из гидроксидов. II. Взаимодействие индивидуальных гидроксидов  $\text{Al(III)}$  и  $\text{Zn(II)}$  при смешении в водной среде // *Кинетика и катализ*. 1984. Т. 25, № 2. С. 452–455.
  116. Дзисько В.А., Иванова А.С., Плясова Л.М., Кетчик С.В. Химический и фазовый состав и величина поверхности алюмомагниевого системы // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. № 5. С. 983–993.
  117. Криворучко О.П., Пахомов Н.А., Плясова Л.М., Кетчик С.В., Буянов Р.А., Котельников Г.Р. Закономерности формирования шпинельных  $\text{Al–Zn}$  носителей, получаемых из гидроксидов. I. Фазовый состав соосажденной гидроксидной системы  $\text{Al(III)–Zn(II)}$  // *Кинетика и катализ*. 1983. Т. 24, № 1. С. 200–206.

118. Пахомов Н.А., Криворучко О.П., Плясова Л.М., Кетчик С.В., Буянов Р.А., Котельников Г.Р. Закономерности формирования шпинельных Al–Zn носителей, получаемых из гидроксидов. III. Изменение фазового состава в процессе термообработки гидроксидной системы Al(III)–Zn(II) // Там же. 1984. Т. 25, № 2. С. 456–463.
119. Якерсон В.И., Голосман Е.З. Новое поколение гетерогенных алюминийсодержащих катализаторов. Закономерности формирования на различных этапах синтеза // Научные основы приготовления и технологии катализаторов. Пленарные доклады. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1996. С. 217–240.
120. Masui T., Ozaki T., Machida K., Adachi G. Preparation of ceria–zirconia sub-catalysts for automotive exhaust cleaning // J. Alloys and Compounds. 2000. V. 303–304, N 1–2. P. 49–55.
121. Trovarelli A., de Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. The utilization of ceria in industrial catalysis // Catalysis Today. 1990. V. 50, N 2. P. 353–367.
122. Романенко А.В., Симонов П.А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства // Промышленный катализ в лекциях. 2008. № 7. 110 с.
123. Лихолобов В.А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 35–42.
124. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние. 1983. 283 с.
125. Симонова Л.Г., Барелко В.В., Лапина О.Б., Паукштис Е.А., Терских В.В., Зайковский В.И., Бальжинимаев Б.С. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 1. Физико-химические свойства кремнеземных стекловолокнистых носителей // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 5. С. 762–772.
126. Симонова Л.Г., Барелко В.В., Паукштис Е.А., Лапина О.Б., Терских В.В., Зайковский В.И., Бальжинимаев Б.С. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 2. Физико-химические свойства алюмоборосиликатных стекловолокнистых носителей // Там же. 2001. Т. 42, № 6. С. 907–916.
127. Бальжинимаев Б.С., Симонова Л.Г., Барелко В.В., Зайковский В.И., Бухтияров В.И., Каичев В.В., Токтарев А.В. Катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. 3. Свойства нанесенных металлов (Pt, Pd) по данным электронной микроскопии и РФЭС // Там же. 2001. Т. 42, № 6. С. 917–927.
128. Андреева В.А. Основы физико-химии и технологии композитов. М.: ИРЖР, 2001. 1192 с.
129. Тихов С.Ф., Романенко В.Е., Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск: Изд-во СО РАН. Филиал «Гео», 2004. 205 с.
130. Тихов С.Ф., Пахомов Н.А., Садыков В.А., Дятлова Ю.Н. Носитель катализатора и способ его приготовления / Патент РФ № 2257261. 2005, Приоритет от 17.05.2004.
131. Пахомов Н.А., Тихов С.Ф., Буянов Р.А., Бабенко В.С., Садыков В.А., Дятлова Ю.Н. Катализатор, способ его приготовления, процесс дегидрирования углеводородов с использованием этого катализатора / Патент РФ № 2256499. 2005, приоритет от 17.05.2004.
132. Пахомов Н.А., Тихов С.Ф., Беспалко Ю.Н., Бабенко В.С., Титков А.И., Саланов А.Н., Садыков В.А., Буянов Р.А. Катализатор дегидрирования низших C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> парафинов в стационарном слое на новом алюмооксидном керамометаллическом носителе // Критические технологии. Мембраны. 2006. № 1 (29). С. 38–42.

133. Трукшин И.Г., Барабанов В.Г., Новгородов В.Н., Зирка А.А., Симонова Л.Г., Решетников С.И., Исупова Л.А. Синтез озонобезопасных хладонов и пути усовершенствования отечественных промышленных катализаторов для их производства // Катализ в промышленности. 2010. № 4. С. 26–33.
134. Потапов А.Г. Нанесенные титанмагниеые катализаторы полимеризации пропилена: физико-химическое исследование и каталитические свойства в газофазной полимеризации: Дисс. канд. хим. наук. Институт катализа СО РАН. Новосибирск, 2000. 174 с.
135. Технология катализаторов / Под ред. д-ра техн. наук, проф. И.П. Мухленова. Л.: Химия. 1989. 272 с.
136. Schüth F., Unger K. Precipitation and coprecipitation // Handbook of Heterogeneous Catalysis / Ed. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. New York; Weinheim: Wiley-VCH. 1997. P. 72.
137. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990.
138. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М: Химия, 1989. 448 с.
139. Geus J.W. Production and thermal pretreatment of supported catalysts // Stud. Surf. Sci. and Catal. Preparation of Catalysts III / G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs Eds. Amsterdam: Elsevier Sci., 1983. V. 16. P. 1–33.
140. Geus J.W., Van Dillen J. Preparation of supported catalysts by deposition-precipitation // Handbook of Heterogeneous Catalysis / Ed. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. New York; Weinheim: Wiley-VCH. 1997. V. 1. P. 240.
141. US Patent 2,620,314.1952; 2,865,866. 1958 / Universal Oil Products.
142. Андрушкевич М.М., Буянов Р.А., Ситников В.Г. и др. Применение непрерывного способа осаждения для приготовления никель- и кобальтмолибденовых катализаторов // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14, № 2. С. 533–534.
143. Гаврилов В.Ю. Формирование пористой структуры ксерогелей малорастворимых оксидов металлов IV группы, получаемых методом осаждения // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 5. С. 762–767.
144. Дзисько В.А., Тарасова Д.В. Формирование поверхности пористых тел // Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977. С. 57–79.
145. Сэнел О., Нывлт Я. Осаждение // Научные основы производства катализаторов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982. С. 5–37.
146. Pajonk G.M. Catalytic aerogels // Catalysis Today. 1997. V. 35, N. 2. P. 319–337.
147. Schneider M., Baiker A. Titania-based aerogels // Ibid. 1997. V. 35, N 3. P. 339–365.
148. Miller J.B., Ko E.I. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method / Ibid. 1997. V. 35, N 3. P. 269–292.
149. Gonzalez R.D., Lopez T., Gomez R. Sol–Gel preparation of supported metal catalysts // Ibid. 1997. V. 35, N 3. P. 293–317.
150. Фенелонов В.Б. Введение в физико-химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 413 с.
151. Симонова Л.Г., Фенелонов В.Б., Дзисько В.А., Крюкова Г.Н., Шмачкова В.П. Исследование текстуры силикагелей, получаемых через коагель. 1. Свойства силикагелей, синтезированных в непрерывном и периодическом режимах // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 138–143.
152. Ульянов А.И. Изучение реакции образования гидроокиси магния // Изв. АН ССР. Сер. Хим. 1961. № 6. С. 951–957.

153. Buyanov R.A., Krivoruchko O.P. Preparation of oxide catalysts: From the studies of the mechanisms of synthesis and crystallization towards control of properties // *React. Kinet. Cat. Lett.* 1987. V. 35, N 1–2. P. 293–302.
154. Вишнякова Г.П., Дзисько В.А., Кефели Л.М., Локотко Л.Ф., Поясова Л.М., Рыжак И.А., Тихова А.С. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. IV. Гидроокись алюминия // *Кинетика и катализ.* 1970. Т. 11, № 6. С. 1545–1551.
155. Кулько Е.В., Иванова А.С., Буднева А.А., Паукштис Е.А. Кислотно-основные свойства фазовооднородных оксидов алюминия // *Там же.* 2005. Т. 46, № 1. С. 141–146.
156. Чалый В.П. Гидроксиды металлов. Киев: Наук. думка, 1972. 154 с.
157. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Золотовский Б.П. О классификации уровней взаимодействия оксидных соединений из соосажденных аморфных гидроксидов// *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1980. № 4, вып. 2. С. 26–29.
158. Криворучко О.П. Теоретические основы приготовления носителей и катализаторов из малорастворимых гидроксидов: Дисс. д-ра хим. наук. Новосибирск. 1990.
159. Rabinovich E.M. Preparation of glass by sintering // *J. Mater. Sci.* 1985. V. 20, N 12. P. 4259–4297.
160. Miller J.B., Rankin S.E., Ko E.I. Strategies in controlling the homogeneity of zirconia-silica aerogels: effect of preparation on textural and catalytic properties // *J. Catal.* 1994. V. 148. P. 673–682.
161. Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F. Chemical modification of alkoxide precursors // *J. Non-Cryst. Solids.* 1988. V. 100. P. 65–76.
162. Тарасова Д.В. Термообработка окисных катализаторов и носителей // *Научные основы производства катализаторов.* Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1982. С. 61.
163. Золотовский Б.П., Кисленко Н.Н., Сайфулин Р.А., Кутищев В.Г. Зависимость свойств сферического оксида алюминия от условий его производства // IV Росс. конф. с участием стран СНГ. Научные основы приготовления катализаторов. Тез. докладов. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 2000. С. 127.
164. Цикоза Л.Т., Тарасова Д.В., Фенелонов В.Б. Пористая структура и механическая прочность оксида меди // *Колл. журн.* 1979. Т. 41, № 5. С. 947–953.
165. Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A., Kapteijn F. Synthesis of mechanically strong and thermally stable spherical alumina catalyst supports for the process of methane dimerization in a fluidized bed // *Catalysis Today.* 1995. V. 24, N 3. P. 269–271.
166. Юрченко Э.Н., Зубрицкая Н.Г., Козлова О.В., Корженевская Т.Н. Развитие технологии катализаторов гидрирования марки ГИПХ // *Научные основы приготовления и технологии катализаторов.* Тез. докл. III Конференции Российской Федерации и стран СНГ. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1996. С. 66–68.
167. Молчанов В.В. Природа катализаторов дегидрирования на основе ферритов щелочных металлов // *Кинетика и катализ.* 1992. Т. 33, № 4. С. 873–876.
168. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск, Наука, Сиб. отд-ние, 1983. 64 с.
169. Широков Ю.Г. Механохимия в технологии катализаторов. Иваново: ИГХТУ. 2005. 368 с.
170. Исупова Л.А. Физико-химические основы приготовления массивных оксидных катализаторов глубокого окисления с использованием метода механохимической активации, Дисс. д-ра хим. наук. Новосибирск, 2001.



171. Золотовский Б.П., Клевцов Д.П., Парамзин С.М., Буянов Р.А. Синтез сложных оксидных катализаторов с использованием механической активации // Механо-хим. синтез в неорган. химии / АН СССР. СО. Ин-т химии тверд. тела и перераб. минерал. сырья. Новосибирск, 1991. 125–134.
172. Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Пахомов Н.А., Карагедов Г.Р. Закономерности формирования кубического диоксида циркония, стабилизированного оксидами кальция, иттрия и индия при механохимической обработке // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71, № 5. С. 537–540.
173. Lous C., Che M. Anchoring and grafting of coordination metal complexes onto oxide surfaces // Handbook of Heterogeneous Catalysis / Eds. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. New York; Weinheim: Wiley-VCH, 1997. V. 1. P. 207.
174. Simonov P.A., Likholobov B.A. Physicochemical aspects of preparation of carbon supported noble metal catalysts // Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces / Ed. A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas. New York; Basel: Marcel Dekker, Inc., 2002. P. 379–407.
175. Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirni I.P., Moroz E.M., Boronin A.I., Chuvilin A.L., Likholobov V.A. On the nature of the interaction of  $H_2PdCl_4$  with the surface of graphite-like carbon materials // Carbon. 1997. V. 35, N 1. P. 73–82.
176. Дуплякин В.К., Фенелонов В.Б., Рихтер К., Родионов А.В., Сефлут Х., Хейфец Л.И., Неймарк А.В., Московцев В.В. Распределение активного компонента по грануле катализатора // Научные основы технологии катализаторов. Материалы координационного центра. Вып.13. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981. С. 137–173.
177. Pakhomov N.A., Buyanov R.A. Regularities of Pt precursors and modifying dopes sorption during the preparation of bimetal catalysts supported on spinels // Studies in Surface Science and Catalysis, Preparation of Catalysts VI / Ed.G. Poncelet et al., Amsterdam: Elsevier, 1995. V. 91. P. 1101–1110.
178. Лыков В.Л., Шкултецкая Л.В., Горелышева К.Н. Изменение объема пор носителя при многократных пропитках его солями активных компонентов из расчета на полную влагоемкость // Основы получения катализаторов. Сб. научн. тр. ГИПХ. Л., 1977. С. 40–43.
179. Brunelle J.P. Preparation of catalysts by adsorption of metal complexes on mineral oxides // Stud. Surf. Sci. and Catal. Preparation of Catalysts / Ed. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet. Elsevier B.V., 1979. V. 3. P. 211–232.
180. Ott R.J., Baiker A. Impregnation of  $\gamma$ -alumina with copper chloride/ Equilibrium behaviour, impregnation profiles and immobilization kinetics // Studies in Surface Science and Catalysis, Preparation of Catalysts III / Eds. G. Poncelet, P. Grant, P.A. Jacobs Amsterdam, Elsevier, 1986. V. 16. P. 685–696.
181. Дуплякин В.К., Доронин В.П., Цымбал Т.В., Альт Л.Я., Белый А.С. Механизм закрепления  $H_2PtCl_6$  на  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , модифицированной кислотами // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281, № 1. С. 89–93.
182. Симонов П.А. Катализаторы Pd/C: изучение физико-химических процессов формирования активного компонента из  $PdCl_4$ . Дисс. канд. хим. наук. Новосибирск. 2000. 159 с.
183. Shelimov B.N., Lambert J.F., Che M., Didillon B. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000, V. 158, Iss. 1. P. 91–99.
184. Li W., Keith H.W. The preparation and genesis of molybdena-alumina and related catalyst systems // J. Catalysis 1982. V. 77, N 1. P. 232–241.

185. Lee S.Y., Aris R. The distribution of active ingredients in supported catalysts prepared by impregnation // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1987. V. 27. P. 207–304.
186. Родионов А.В., Дуплякин В.К., Овсянникова И.А., Левинтер М.Е. Исследование распределения платины в катализаторах риформинга методом электронного зонда // *Химическая кинетика и катализ.* М.: Наука, 1979. С. 157–159.
187. Khitrina L.Yu., Pakhomov N.A., Parmon V.N., Koptuyug I.V., Sagdeev R.Z. An  $^1\text{H}$  NMR microimaging visualization of hexachloroplatinate dianion redistribution within a porous gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellet in the course of supported catalyst preparation // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104, N 9. P. 1966–1970.
188. Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А. Приготовление катализаторов Pd/C. Исследование процессов формирования активных центров на молекулярном уровне // *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41, № 2. С. 281–297.
189. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C // *Chem. Lett.* 1987. V. 2. P. 405–408.
190. Zanella R., Giorgio S., Henry C.R., Louis C. Alternative methods for preparation of gold nanoparticles supported on  $\text{TiO}_2$  // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106, N 31. P. 7634–7642.
191. Zanella R., Louis C., Giorgio S., Touroude R. Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on  $\text{TiO}_2$ : structure sensitivity and mechanism // *J. Catalysis.* 2004. V. 223, N 2. P. 328–339.
192. Tsubota S., Cunningham D.A.H., Bando Y., Haruta M. Preparation of nanometer gold strongly interacted with  $\text{TiO}_2$  and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. V. 91. P. 227.
193. Kaiser A., Görsmann C., Schubert U. Influence of the metal complexation on size and composition of Cu/Ni nano-particles prepared by sol-gel processing // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1997. V. 8. P. 795.
194. Breitscheidel B., Zieder J., Schubert U. Nanometer-sized, uniform metal particles in a  $\text{SiO}_2$  matrix by sol-gel processing of metal complexes // *Chem. Mater.* 1991. V. 3. P. 559.
195. Heinrichs B., Noville F., Pirard J.-P. Pd/ $\text{SiO}_2$ -cogelled aerogel catalysts and impregnated aerogel and xerogel catalysts: Synthesis and characterization // *J. Catalysis.* 1997. V. 170, N 2. P. 366–376.
196. Heinrichs B., Lambert S., Alie C., Pirard J.-P., Beketov G., Nehasil V., Kruse N. Co-gelation: An effective sol-gel method to produce sinter-proof finely dispersed metal catalysts supported on highly porous oxides // *Stud. in Surf. Sci. and Catal.* / Ed. E. Gaigneaux et al. Amsterdam: Elsevier Sci. 2002. V. 143. P. 25–33.
197. Lambert S., Cellier C., Grange P., Pirard J.-P., Heinrichs B. Synthesis of Pd/ $\text{SiO}_2$ , Ag/ $\text{SiO}_2$ , and Cu/ $\text{SiO}_2$  cogelled xerogel catalysts: study of metal dispersion and catalytic activity // *J. Catal.* 2004. V. 22, N 2. P. 335–346.
198. Heinrichs B., Delhez P., Schoebrechts J.-P., Pirard J.-P. Palladium–silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene // *Ibid.* 1997. V. 172, N 2. P. 322–355.
199. Lopez T., Romero A., Gomez R. Metal-support interaction in Pt/ $\text{SiO}_2$  catalysts prepared by the sol-gel method // *J. Non-Cryst. Solids.* 1991. V. 127. P. 105–113.
200. Zou W., Gonzalez R.D. The Preparation of high-surface-area Pt/ $\text{SiO}_2$  catalysts with well-defined pore-size distributions // *J. Catal.* 1995. V. 152, N 2. P. 291–305.
201. Balakrishnan K., Gonzalez R.D. Preparation of Pt/alumina catalysts by the sol-gel Method // *Ibid.* 1993. V. 144, N 2. P. 395–413.

202. Delmon B. Formation of final catalyst // *Handbook of Heterogeneous Catalysis* / Ed. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. P. 264.
203. Moroz E.M., Kirichenko O.A., Ushakov V.A., Levitskii E.A. Phase composition of aluminium oxides promoted by Cr, Cu and Ni additives // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1985. V. 28, No 1. P. 9–15.
204. Weckhuysen B.M., Wachs I.E., Schoonheydt R.A. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides // *Chem. Rev.* 1996. V. 96. P. 3327–3349.
205. Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts // *Catalysis Today*. 1999. V. 51. P. 2230–2232.
206. Cavani F., Koutyrev M., Trifiro F., Bartolini A., Ghisletti D., Iezzi R., Santucci A. Del Piero G. Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane // *J. Catalysis*. 1996. N 158. P. 236.
207. Немыкина Е.И., Пахомов Н.А., Данилевич В.В., Рогов В.А., Зайковский В.И., Ларина Т.В., Молчанов В.В. Влияние содержания хрома на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана, приготовленного с использованием продукта центробежной термоактивации гиббсита // *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51, № 6. С. 929–937.
208. Роде Т.В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 179 с.
209. McHenry K.W., Bertolachini R.J., Brennan H.M., Wilson J.L. The nature of platinum dehydrocyclization catalyst // *II Int. Congress on Catalysis. Paris/ 1961. V. 2. P. 2295–2311.*
210. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б., Давыдова З.А. Исследование состояния платины в платиновых катализаторах дегидроциклизации экстракционным методом // *Кинетика и катализ*. 1967. Т. 8, № 6. С. 1283–1289.
211. Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М., Смоликов М.Д., Чалганов Е.М., Низовский А.И. Новые данные о состоянии и каталитических свойствах платины в катализаторах риформинга // *Докл. АН СССР*. 1989. Т. 305, № 3. С. 648–682.
212. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. Современные представления о состоянии платины в нанесенных катализаторах для производства моторных топлив // *Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2007. Т. 51, № 5. С. 39–47.
213. Pakhomov N.A., Buyanov R.A., Zolotovskii B.P. Physicochemical bases for the preparation of spinel supported bimetallic platinum catalysts for dehydrogenation of lower paraffins // *Studies in Surface Science and Catalysis. Preparation of Catalysts VII* / Ed. B. Delmon et al. Elsevier Sci. V. 118. P. 185–194.
214. Fogar K. Dispersed metal catalysts // *Catalysis – Science and Technology* / Ed. J.R. Anderson, M. Boudart. Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984. V. 6. P. 227.
215. Lieske H., Lietz G., Spindler H., Völter J. Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts : I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum // *J. Catal.* 1983. V. 81, N 1. P. 8–16.
216. Bournonville J.P., Franck J.P., Martino G. Influence of the various activation steps on the dispersion and the catalytic properties of platinum supported on chlorinated alumina // *Stud. Surf. Sci. and Catalysis. Preparation of Catalysts III* / Ed. G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs. Amsterdam: Elsevier, 1983. V. 16. P. 81–90.

217. Pakhomov N.A., Buaynov R.A., Moroz E.M., Kotelnikov G.R., Patanov V.A. Medium effect in thermal pretreatment on the state and catalytic properties of platinum supported on zinc-aluminium spinel // *React. Rinet. Catal. Lett.* 1978. V. 9, N 3. P. 257–263.
218. Козлов Н.С., Сеньков Г.И., Поликарпов В.А., Шипилин В.В. Катализаторы риформинга. Минск: Наука и техника. 1976. 200 с.
219. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. Л.: Химия, 1985. 224 с.
220. Ponc V., Bond G.C. Catalysis by metals and alloys // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1995. V. 95. 734 p.
221. Llorca J., Delapiscina P.R., Sales J., Homs N. Activation of carbon dioxide by a silica-supported platinum tin bimetallic complex // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. Iss. 22. P. 2555–2556.
222. Coloma F., Sepulveda-Escribano A., Fierro J.L.G., Rodriguez-Reinoso F. Crotonaldehyde hydrogenation over bimetallic Pt-Sn catalysts supported on pregraphitized carbon black. Effect of the Sn/Pt atomic ratio // *Appl. Catal. A*, 1996. V. 136, N 2. P. 231–248.
223. Inoue T., Tomishige K., Iwasawa Y. Characterization of Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts and the role of Sn in NO-hydrocarbon reactions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92, N 3. P. 461–467.
224. Gasteiger H.A., Markovic N.M., Ross P.N. Structural effects in electrocatalysis: Electrooxidation of carbon monoxide on Pt<sub>3</sub>Sn single-crystal alloy surfaces. // *Catalysis Lett.* 1996. V. 36. N 1-2. P. 1–8.
225. Мэкстед Е. Отравление металлических катализаторов // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М.: ИЛ, 1955. С. 100–151.
226. Sinfelt J.H. Catalysis by metals // *Cat. Rev. Sci. Eng.* 1974. V. 9, N 1. P. 147–168.
227. Sinfelt J.H. Supported “bimetallic cluster” catalysts // *J. Catal.* 1973. V. 20, N 2. P. 308–315.
228. Ponc V. Selectivity in catalysis by alloys // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1975. V. 11, N 1. P. 41–70.
229. Yermakov Yu.I., Kuznetsov B.N. Supported metallic catalysts prepared by decomposition of surface organometallic complexes // *J. Mol. Cat.* 1980. V. 9, N 1. P. 13–40.
230. Srinivasan R., Davis B.H. The structure of platinum-tin reforming catalysts // *Platinum Metals Rev.* 1992. V. 36, N 3. P. 151.
231. Srinivasan S.R., Su S., Davis B.H. Crystalline phases in Pt-Sn bimetallic catalysts: a high resolution electron microscopy study // *Catalysis Today*. 1994. V. 21. P. 83–99.
232. Sadykov V.A., Pavlova S.N., Saputina N.F., Zolotarskii I.A., Pakhomov N.A., Moroz E.M., Kuzmin V.A., Kalinkin A.V. Oxidative dehydrogenation of propane over monoliths at short contact times // *Catalysis Today*. 2000. V. 61, N 1. C. 93–99.
233. Garin F., Hilaire L., Maize G. Chapter 5 Hydrogenolysis of C-C Bonds on Platinum-Based Bimetallic Catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis, Catalytic Hydrogenation* / Ed. L. Cervený, Amsterdam, Netherlands: Elsevier Sci. Publishers B.V., 1986. V. 27. P. 145–199.
234. Volter J. Chapter 10. Supported mono- and bimetallic catalysts in hydrocarbon conversions // *Ibid.* P. 337–372.
235. Srivastava R.D. *Heterogeneous Catalytic Science*. Boca Raton, Florida: CRC Press. Inc., 1988. 174 p.

236. Меридо П., Альбано К., Нгуен М.Р., Приме М., Накаш К. Синтез метанола на нанесенных благородных металлах:  $\text{Pt-SiO}_2 + \text{CrO}_x$ ,  $\text{Pt-SiO}_2 + \text{MoO}_x$  // Катализ кластерами и дисперсными металлами. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1986. Т. III, Ч. 1. С. 188–201.
237. Зайдман Н.М., Савостин Ю.А., Кожевникова Н.Г. Методические подходы к изучению влияния добавок на свойства алюмоплатиновых катализаторов // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21, № 6. С. 1564–1569.
238. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. Каталитические превращения парафиновых углеводородов в изопарафины и олефины // Успехи химии. 1989. Т. 58, вып. 3. С. 451–474.
239. Cortright R.D., Hill J.M., Dumesic J.A. Selective dehydrogenation of isobutane over supported Pt/Sn catalysts // Catalysis Today. 2000. V. 55. P. 213–223.
240. Gonzalez R.D., Miura H. Preparation of  $\text{SiO}_2$ - and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Supported Clusters of Pt Group Metals // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1994. V. 36, N 1. P. 145–177.
241. Родионова Е.В., Левинтер М.Е., Родионов А.В., Дуплякин В.К. Кинетика сорбции и распределения активных компонентов при синтезе Pt-Re-катализаторов риформинга // Каталитические процессы и катализаторы. Л.: ЛТИ, 1982. С. 134–140.
242. Pechini M.P.U.S. Patent 3 330 697. 1967.
243. Ma J., Yoshimuro M., Kakihana M., Yashima. Synthesis of  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_6\text{W}_{12}$  solid solution powders by a polymerized complex method // J. Mater. Res. 1998. V. 13, N 4. P. 939–943.
244. Simner S.P., Wu P.-W., Dunn B. Solution processing approaches for solid electrolytes and electrode materials // J. Mater. Res. 1998. V. 13, N 4. P. 866–874.
245. Liu M., Wang D. Preparation of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-x}$  thin films, membranes and coating on dense and porous substrates // J. Mater. Res. 1995. V. 10, N 12. P. 3210–3221.
246. Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Moroz E.M., Trukhan S.N., Paukshtis E.A., Kolo-miichuk V.N., Burgina E.B., Zaikovskii V.I., Fedotov M.A., Lunin V.V., Kemnitz E. Preparation of Ce-Zr-O composites by a polymerized complex method // Stud. Surf. Sci. and Catalysis. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Symposium. Louvain-la-Neuve, Belgium / Ed. E. Gaigneaux, D.E. De Vos, P. Grange, P.A. Jacobs, J.A. Martens, P. Ruiz, G. Poncelet. Amsterdam: Elsevier, 2002. V. 143. P. 659–667.
247. Isupova L.A., Alikina G.M., Tsybulya S.V., Salanov A.N., Boldyreva N.N., Rusina E.S., Ovsyannikova I.A., Rogov V.V., Bunina R.V., Sadykov V.A. Honeycomb-supported perovskite catalysts for high-temperature processes // Catal. Today. 2002. V. 75, N 1–4. P. 305–315.
248. Pakhomov N.A., Buyanov R.A. Nature of the active component and main principles of its formation in spinel-supported bimetallic catalysts of hydrocarbon dehydrogenation // Advances in Catalysis, Sci.-Technol. (Prasado Rao Editor), New Dehli: Wiley Estenu Limited, 1985. P. 305.
249. Moroz E.M., Pakhomov N.A., Kotelnikov G.R., Buaynov R.A., Patanov V.A. X-ray analysis of Pt-Sn catalysts supported on zinc-aluminium spinel // React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 7, N 4. P. 457–459.
250. Pakhomov N.A., Buaynov R.A., Yurchenko E.N., Chernyshev A.P., Zaitseva N.A., Kotelnikov G.R. Studies of the state and catalytic properties of platinum and tin in prerduced Pt-Sn/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and Pt-Sn/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 14, N 3. P. 329.
251. Пахомов Н.А., Буянов Р.А., Мороз Э.М., Юрченко Э.Н., Чернышев А.П., Котельников Г.Р., Мороз Э.М., Зайцева Н.А., Патанов В.А. Изучение генезиса фазового

- состава нанесенных на цинкалюминиевую шпинель Pt-Sn катализаторов дегидрирования углеводородов // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 2. С. 488–496.
252. Шитова Н.Б., Альт Л.Я., Перевалова В.И., Дуплякин В.К. Исследование методом ядерного магнитного резонанса комплексообразования в системе  $H(2)PtCl(4)-SnCl(2)$  органический растворитель // Спектроскопия координац. соед. 4 Всес. совещ., окт., 1986. Краснодар, 1986. с. 81.
253. Kuznetsov V.I., Yurchenko E.N., Belyi A.S., Zatolokina E.V., Smolikov M.A., Duplyakin V.K. Mössbauer spectroscopic studies of the state of Pt-Sn/ $Al_2O_3$  catalyst for hydrocarbon conversion // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 21, N 3. P. 419–422.
254. Li Y.-X., Klabunde K.J., Davis B.H. Alloy formation in supported Pt-Sn catalysts: Mossbauer studies // J. Catalysis. 1991. V. 128, N 1. P. 1–12.
255. Климов О.В., Пашигрева А.В., Кочубей Д.И., Бухтиярова Г.А., Носков А.С. Применение спектроскопии рентгеновского поглощения для разработки нового поколения Co-Mo-катализаторов глубокой гидроочистки дизельного топлива // Докл. РАН. 2009. Т. 424, № 4. С. 497–501.
256. Margitfalvi J.L., Borbáth I. Time dependence of tin anchoring to supported platinum // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. V. 202, N 1–2. P. 313–326.
257. Vértés Cs., Tálas E., Czakó-Nagy I., Ryczkowski J., Göbölös S., Vértés A., Margitfalvi J. Mössbauer spectroscopy studies of Sn-Pt/ $Al_2O_3$  catalysts prepared by controlled surface reactions // Appl. Catal. 1991. V. 68, N 1. P. 149–159.
258. Stytsenko V.D. Surface modified bimetallic catalysts: Preparation, characterization, and applications // Appl. Catal. A: General. 1995. V. 126, N 1. P. 1–26.
259. Дергалева Г.А., Пахомов Н.А., Ануфриенко В.Ф., Бендюрин В.Н. Особенности состояния меди в сорбционных Pt-Cu катализаторах, нанесенных на  $MgAl_2O_4$  шпинель // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 1. С. 490–493.
260. Пахомов Н.А., Зайцева Н.А., Мороз Э.М. Влияние добавок меди на состояние и каталитические свойства нанесенных на цинкалюминиевую шпинель платиновых катализаторов дегидрирования низших парафинов // Там же. 1992. Т. 33, № 2. С. 426.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
Введение .....	5
Часть 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ .....	7
1. История развития научных основ приготовления катализаторов .....	7
1.1. Положения Г.К. Борескова о химической природе катализа .....	7
1.2. Основные проблемы катализа .....	8
1.3. Основные исторические этапы развития научных основ приготовления .....	9
1.4. Классификация катализаторов. Основные промышленные катализаторы .....	10
1.5. Цели и задачи научных основ приготовления и технологии катализаторов .....	13
1.6. Связь научных основ приготовления с другими химическими дисциплинами .....	14
2. Основные характеристики катализаторов и их зависимость от условий приготовления .....	16
2.1. Удельная каталитическая активность однофазных и многофазных катализаторов .....	16
2.2. Селективность .....	19
2.3. Текстуальные характеристики катализаторов .....	20
2.4. Оптимальная пористая структура .....	23
2.5. Основные механизмы изменения удельной поверхности .....	25
2.6. Механическая прочность .....	28
2.7. Проблемы дезактивации катализаторов. Термическая стабильность катализаторов .....	30
2.8. Оптимальные гидродинамические характеристики катализаторов .....	32
3. Основные этапы и методы приготовления катализаторов .....	34
3.1. Подходы к приготовлению дисперсных систем .....	34
3.2. Традиционные методы приготовления катализаторов .....	35
3.3. Новые, нетрадиционные методы приготовления .....	38
3.4. Формование катализаторов .....	39
3.5. Требования, предъявляемые к методам приготовления .....	40
4. Подготовка и синтез исходных веществ .....	42
4.1. Требования к исходному сырью .....	42
4.2. Растворы. Состояние ионов в растворах и его влияние на свойства катализаторов .....	43
4.3. Золи как исходные вещества для синтеза катализаторов .....	46
4.3.1. Свойства и факторы, определяющие стабильность золей гидроксидов и оксидов .....	46
4.3.2. Исходные вещества для получения золей .....	49
4.3.3. Методы получения золей гидроксидов и оксидов .....	50
4.3.4. Применение и получение золей металлов .....	50
5. Носители .....	53
5.1. Роль носителей в катализаторах .....	53
5.2. Физико-химические свойства основных синтетических и природных носителей .....	55
5.2.1. Оксид кремния (силикагель) .....	55
5.2.2. Оксид алюминия .....	57
5.2.3. Диоксид титана .....	66
5.2.4. Оксид магния .....	68
5.2.5. Диоксид циркония .....	70
5.2.6. Оксид церия .....	73
5.2.7. Многокомпонентные носители .....	74

5.2.7.1. $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ – шпинели.....	74
5.2.7.2. Цементсодержащие носители – $n\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	75
5.2.7.3. Система $\text{Ce}-\text{Zr}-\text{O}$ .....	76
5.2.8. Углеродные носители .....	77
5.2.8.1. Активные угли .....	77
5.2.8.2. Углерод-углеродные пористые материалы – сибуниты .....	79
5.2.8.3. Углерод-минеральные носители .....	80
5.2.8.4. Химия поверхности углеродных носителей .....	82
5.2.9. Стекловолоконистые носители .....	83
5.2.10. Керамометаллы (керметы) .....	86
5.2.11. Носители на основе солей. Хлорид магния .....	89
Часть 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ .....	91
6. Приготовление катализаторов методами осаждения .....	91
6.1. Технологические аспекты метода осаждения.....	92
6.1.1. Основные стадии метода .....	92
6.1.2. Основные параметры и факторы осаждения .....	93
6.1.3. Способы осаждения .....	96
6.1.3.1. Осаждение из гомогенной среды .....	96
6.1.3.2. Осаждение в периодическом и непрерывном режимах .....	97
6.2. Механизмы формирования гидроксидов .....	99
6.2.1. Стадийная схема формирования гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении .....	99
6.2.2. Классификация осадков по способности к кристаллизации при старении ...	100
6.2.3. Основы классической теории конденсации (кристаллизации) .....	102
6.2.4. Физико-химические аспекты золь–гель-метода .....	106
6.3. Формирование фазового состава и текстуры гидроксидов в процессе старения под маточным раствором .....	112
6.3.1. Особенности формирования силикагеля .....	112
6.3.1.1. Золь–гель-метод .....	112
6.3.1.2. Осаждение коагеля .....	115
6.3.2. Формирование легкокристаллизующихся гидроксидов .....	117
6.3.2.1. Осаждение из водных растворов неорганических солей .....	117
6.3.2.2. Получение гидроксидов магния и кальция по золь–гель-методу .....	120
6.3.3. Формирование труднокристаллизующихся гидроксидов .....	121
6.3.3.1. Кристаллизация через стадию растворения .....	122
6.3.3.2. Теория кристаллизации малорастворимых гидроксидов по механизму ориентированного наращивания .....	126
6.4. Получение многокомпонентных катализаторов методом соосаждения .....	135
6.4.1. Общие вопросы .....	135
6.4.2. Классификация уровней взаимодействия гидроксидов при соосаждении ...	137
6.4.2.1. Аморфные гидроксиды $\text{Al(III)} - \text{Fe(III)}$ и $\text{Cr(III)} - \text{Fe(III)}$ .....	139
6.4.2.2. Аморфные гидроксиды $\text{Al(III)} - \text{Cr(III)}$ .....	139
6.4.2.3. Соосажденные гидроксиды $\text{Me(II)} - \text{Me(III)}$ .....	140
6.4.3. Особенности старения бинарных осадков .....	142
6.5. Золь–гель-химия получения смешанных оксидов .....	143
7. Термическая обработка катализаторов .....	146
7.1. Закономерности формирования фазового состава и текстуры при термическом разложении солей и гидроксидов.....	147
7.1.1. Формирование фазового состава .....	147



7.1.2. Формирование поверхности оксидных катализаторов при термическом разложении .....	150
7.1.3. Факторы, влияющие на формирование удельной поверхности при термическом разложении .....	150
7.1.3.1. Физико-химическая природа исходных веществ .....	151
7.1.3.2. Условия термообработки .....	153
7.2. Физико-химические основы метода термохимической активации кристаллических веществ .....	153
7.3. Спекание пористых тел .....	155
7.4. Полиморфные превращения .....	157
8. Получение катализаторов методами механического смешения .....	160
8.1. Основные технологические стадии метода .....	160
8.2. Механизм твердофазного взаимодействия между оксидами .....	161
8.3. Факторы, влияющие на глубину взаимодействия компонентов в катализаторах, полученных методом смешения .....	165
8.4. Пути интенсификации методов смешения .....	167
8.4.1. Мокрое смешение .....	167
8.4.2. Механохимическая обработка .....	169
9. Физико-химические основы приготовления катализаторов методом нанесения ...	172
9.1. Технологические аспекты метода .....	172
9.2. Общие представления о процессах, протекающих при формировании нанесенных катализаторов .....	177
9.3. Уравнение материального баланса процесса адсорбционной пропитки .....	178
9.3.1. Пропиточные катализаторы .....	178
9.3.2. Сорбционные катализаторы .....	179
9.4. Особенности формирования пропиточных катализаторов. Однократная и многократная пропитка .....	181
9.5. Механизмы закрепления предшественника активного компонента на поверхности носителя .....	183
9.6. Основы электростатической теории сорбции из водных растворов электролитов .....	185
9.7. Распределение активного компонента в нанесенных катализаторах по зерну носителя .....	190
9.7.1. Типы распределения .....	190
9.7.2. Причины возникновения неравномерного распределения активного компонента .....	191
9.7.3. Подходы к регулированию распределения активного компонента в катализаторах сорбционного типа .....	193
9.8. Современные тенденции в области развития методов нанесения .....	196
9.8.1. Метод “deposition – precipitation” .....	196
9.8.2. Одностадийный золь–гель-метод .....	200
9.8.3. Метод совместного гелеобразования .....	202
9.9. Термическая обработка нанесенных катализаторов .....	203
9.9.1. Нанесенные оксидные катализаторы .....	205
9.9.2. Нанесенные металлические катализаторы .....	208
9.9.2.1. Состояние активных частиц в нанесенных металлических катализаторах ..	208
9.9.2.2. Выбор среды предварительной термообработки .....	209
9.10. Приготовление многокомпонентных катализаторов методами нанесения ...	214
9.10.1. Модели активных компонентов .....	215
9.10.2. Способы приготовления нанесенных биеlementных катализаторов .....	219
9.10.3. Совместное нанесение .....	220

9.10.3.1. Взаимодействие в растворе отсутствует .....	220
9.10.3.2. Метод Пекини.....	224
9.10.3.3. Совместное нанесение из комплексных предшественников.....	226
9.10.4. Раздельное нанесение компонентов .....	231
9.10.4.1. Нанесение активного металла на модифицированный носитель.....	231
9.10.4.2. Нанесение модифицирующего элемента на активный металл.....	233
9.10.5. Выбор среды предварительной обработки биметаллических катализаторов .....	234
9.10.6. Влияние реакционной среды на формирование активных компонентов в биметаллических катализаторах .....	238
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	240
ЛИТЕРАТУРА .....	242

Научное издание

**Николай Александрович Пахомов**

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ:  
ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ И ПРАКТИКУ**

Редактор *Н. А. Лившиц*

Корректор *Н.В. Счастлива*

Обложка *А.А. Заостровского*

Компьютерная верстка *С. Ю. Бадалян*

---

Подписано в печать с оригинал-макета 15.11.2011. Формат 70×100/16.

Уч.-изд. л 19,2. Усл. печ. л. 21,1. Тираж 300 экз. Заказ № 300

---

Издательство СО РАН  
630090, Новосибирск, Морской просп., 2

Е-mail: [psb@ad-sbras.nsc.ru](mailto:psb@ad-sbras.nsc.ru)

Тел.: (383)330-80-50

Отпечатано в Издательстве СО РАН  
Интернет-магазин Издательства СО РАН  
<http://www.sibran.ru>



## **ПАХОМОВ НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

Кандидат химических наук, директор Санкт-Петербургского филиала Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

E-mail: [pakhomov@catalysis.ru](mailto:pakhomov@catalysis.ru); [npakhomov@mail.ru](mailto:npakhomov@mail.ru)

Область научных интересов – разработка и исследование катализаторов для процессов дегидрирования и изомеризации низших парафинов, научные основы приготовления катализаторов, катализ нанесенными сплавами и оксидами, проблемы селективного хлорирования и дегидрохлорирования углеводородов на нанокристаллических оксидах. С его участием разработан новый нанесенный на шпинельные носители платиноооловянный катализатор для не имеющего мировых аналогов процесса одностадийного дегидрирования изопентана в изопрен при атмосферном давлении в среде водяного пара. Разработана новая модификация высокоактивного и селективного промышленного микросферического алюмохромового катализатора марки КДМ для процесса дегидрирования изобутана в изобутилен в кипящем слое.

Автор более 80 научных публикаций, в том числе 10 патентов, четырех монографий, учебного пособия (курс лекций).

*Преподавательская деятельность:* доцент Новосибирского государственного университета, зам. зав. кафедрой «Катализ и адсорбция» (до 2010 г.). Педагогический стаж – 25 лет. Преподавал курс «Научные основы приготовления катализаторов».